



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DANIELA ZAMBELLI MEZALIRA

**Preparação e caracterização de catalisadores
metálico suportados para a reação de
reforma do gás metano com dióxido de carbono
para obtenção do gás de síntese**

Florianópolis

2007

DANIELA ZAMBELLI MEZALIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
METÁLICO SUPORTADOS PARA A REAÇÃO DE
REFORMA DO GÁS METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO
PARA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE**

Dissertação de Mestrado em Química
para a obtenção do título de Mestre em
Química
Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst

Florianópolis

2007

Daniela Zambelli Mezalira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
METÁLICO SUPTADOS PARA A REAÇÃO DE
REFORMA DO GÁS METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO
PARA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE**

Essa dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de
**Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em
Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2007

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst
Orientador

Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos aqueles que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Primeiramente, ao CNPq e CAPES, pelo auxílio financeiro disponibilizado.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst, pela dedicação e competência na orientação dos estudos.

Aos professores Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires e Dr. João Cardoso de Lima, pelo auxílio nas análises para caracterização dos catalisadores.

À professora Dra. Maria do Carmo Gonçalves, da Universidade Estadual de Campinas, pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos alunos Sérgio e Daniela, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais – LSCM, pela ajuda nas análises de Raios-X.

Aos meus pais e amigos pelo apoio e dedicação sempre constantes.

Aos demais professores do departamento de química da UFSC.

À banca examinadora pela atenção na correção da dissertação.

E finalmente, aos meus colegas e amigos do Laboratório de Catálise Heterogênea - LABOCATH, pelo auxílio, companheirismo e amizade.

RESUMO

Neste trabalho, foram preparados diferentes catalisadores metal-óxido suportados que fossem ativos, seletivos e estáveis frente à reação de reforma a seco do metano para produção do gás de síntese. Os catalisadores foram preparados empregando métodos convencionais de preparo, como impregnação úmida e precursores poliméricos. Empregou-se como fase ativa os metais níquel e cobalto e como suportes os óxidos de zinco, nióbio, silício e alumínio (comercial e pelo método de precipitação de esferas). O potássio foi empregando como dopante. Os catalisadores foram caracterizados físico-quimicamente antes e, quando necessário, após os testes catalíticos, utilizando para isso técnicas de adsorção física de nitrogênio, difratometria de raios-X (DRX), análises de redução em temperatura programada (RTP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica, utilizando um reator de leito fixo a uma temperatura reacional de 625 °C e uma proporção molar de reagentes de 4:1:1 ($\text{N}_2:\text{CH}_4:\text{CO}_2$), sendo o fluxo total de 35 cm^3/min . Empregou-se o N_2 como gás diluente e também como padrão interno para a análise cromatográfica. A ativação catalítica foi realizada sob fluxo de H_2 durante o período de 90 minutos. Para a análise dos produtos reacionais foi utilizado um cromatógrafo gasoso equipado com coluna empacotada (Peneira molecular 5A e Porapak Q) e detector de condutividade térmica. Os catalisadores que utilizaram o óxido de alumínio como suporte, apresentaram maiores áreas superficiais. As maiores conversões de metano foram obtidas utilizando os catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida sendo, entre esses, o catalisador com a adição de potássio o que apresentou uma maior atividade catalítica, com 80% do metano convertido.

Palavras-chave:

catálise - reforma a seco - gás de síntese

ABSTRACT

In this study, it was prepared different supported metal-oxide catalysts that were active, selective and stable toward methane dry reform reaction to produce the syngas. The catalysts were prepared using well known methods, such as humid impregnation and polymeric precursor. The nickel and cobalt metals were used as the active phase, supported either by zinc oxide, niobium oxide, silicon oxide or aluminum oxide (commercial and prepared by spheres precipitation method). Potassium was used as the doping agent. The catalysts were characterized physical-chemically before, and when it was necessary, after the catalytic tests using the techniques: physical adsorption of nitrogen, diffraction of x-ray, temperature programmed reduction and scanning electronic microscopy. The catalytic tests were carried out in gaseous phase, under atmospheric pressure, using a stainless-steel reactor with reactional temperature of 625 °C and the molar composition ratio of reactants of 4:1:1 ($\text{N}_2:\text{CH}_4:\text{CO}_2$), using a total reactants flow of 35 cm³/min. N_2 was used not only as the diluting gas but also as the internal standard for chromatography analysis. The catalytic activation was performed under H_2 for 90 minutes. In order to analyze the products, a gas chromatography equipped with packed column was used (molecular sieves 5A and Porapak Q) and thermal conductivity detector. The catalysts supported with aluminum oxide showed the highest value of specific surface area. The best methane conversion was found using the catalysts prepared by humid impregnation, and among these, the catalysts with potassium addition gave the largest catalytic activity, with 80% of methane conversion.

Key-Word:

catalysis - dry reforms – syngas

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	08
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	11
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 GÁS DE SÍNTESE	14
1.2 REFORMA A VAPOR DE HIDROCARBONETOS	15
1.3 REFORMA SECA DO METANO	17
1.4 METANO E DIÓXIDO DE CARBONO	18
1.5 CATÁLISE	19
1.5.1 Catalisadores	21
1.6 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS	24
1.6.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET)	24
1.6.2 Barret, Joyner e Halenda (BJH)	26
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1 PREPARO DOS CATALISADORES	28
3.1.1 Preparo dos Catalisadores por Impregnação Úmida	28
3.1.1.1 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em alumina comercial (NiAl-10)	29
3.1.1.2 Preparo do catalisador contendo 10 % de cobalto suportado em alumina comercial (CoAl-10)	29
3.1.1.3 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em alumina comercial com adição de 0,15 % do promotor Potássio (NiAl-K)	30
3.1.1.4 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em sílica (NiSi-10)	30
3.1.1.5 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em óxido de zinco (NiZn-10)	30

3.1.1.6 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em óxido de nióbio (NiNb-10)	31
3.1.2 Preparo do Catalisador pelo Método de Precursor Polimérico Ni/Al₂O₃ - 1:10 (NiAl-PP)	31
3.1.3 Preparo do Suporte Alumina pelo Método de Precipitação de Esferas	33
3.1.3.1 Preparo do catalisador contendo 12 % de níquel suportado na alumina obtida pelo método de precipitação de esferas (NiAl-Esferas)	33
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	34
3.2.1 Adsorção Física de Nitrogênio	34
3.2.2 Difratometria de Raios-X (DRX)	34
3.2.3 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP)	35
3.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.3 ATIVIDADE CATALÍTICA	35
3.4 APARELHAGEM E CONDIÇÕES UTILIZADAS NO TESTE CATALÍTICO..	36
 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	 39
4.1 ADSORÇÃO FÍSICA DE NITROGÊNIO	39
4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	41
4.3 REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA	45
4.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA	50
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
 CONCLUSÃO	 59
 PERSPECTIVAS	 60
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 61
 OBRA CONSULTADA.....	 67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Gráfico de comparação do uso da energia Brasil x mundo	13
Figura 2:	Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados	16
Figura 3:	Evolução do teor de gás carbônico na atmosfera	19
Figura 4:	Representação esquemática do método de impregnação úmida	29
Figura 5:	Representação esquemática do método de precursor polimérico	32
Figura 6:	Representação esquemática do método de precipitação de esferas	33
Figura 7:	Representação esquemática da unidade catalítica empregada na reação de reforma seca do metano	37
Figura 8:	Perfil do cromatograma obtido durante a reação da reforma a seco do metano	37
Figura 9:	Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h	41
Figura 10:	Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ preparado pelo método de precipitação de esferas calcinado a 700 °C por 5h	42
Figura 11:	Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ + 0,15 % de K preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h	42
Figura 12:	Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos calcinado a 700 °C por 5h	43
Figura 13:	Difratograma de raios-X do catalisador Ni/SiO ₂ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h	43
Figura 14:	Difratograma de raios-X do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h	44
Figura 15:	Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Nb ₂ O ₅ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h	44
Figura 16:	Difratograma de raios-X do catalisador Co/Al ₂ O ₃ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h	45
Figura 17:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-10 calcinado a 700 °C por 5h	46
Figura 18:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-PP calcinado a 700 °C por 5h	47
Figura 19:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-Esferas calcinado a 700 °C por 5h	47
Figura 20:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-K calcinado a 700 °C por 5h	48
Figura 21:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiSi-10 calcinado a 700 °C por 5h	48
Figura 22:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiZn-10 calcinado a 700 °C por 5h	49
Figura 23:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiNb-10 calcinado a 700 °C por 5h	49
Figura 24:	Perfil de redução em temperatura programada do catalisador CoAl-10 calcinado a 700 °C por 5h	50
Figura 25:	Gráfico de conversão do metano em função do tempo, para os diferentes catalisadores estudados	51

Figura 26:	Gráfico da razão H_2/H_2O em função do tempo, para os catalisadores NiAl-10 e NiAl-K	53
Figura 27:	Gráfico da razão H_2/CO em função do tempo, para os catalisadores NiAl-10 e NiAl-K	53
Figura 28:	Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 antes do teste catalítico (aumento de 10000 X)	56
Figura 29:	Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 antes do teste catalítico (aumento de 20000 X)	56
Figura 30:	Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 após o teste catalítico (aumento de 10000 X)	57
Figura 31:	Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 após o teste catalítico (aumento de 20000 X)	57
Figura 32:	Micrografia obtida através de MEV da esfera de Al_2O_3 antes da calcinação (aumento de 50 X)	58
Figura 33:	Micrografia obtida através de MEV da esfera de Al_2O_3 antes da calcinação	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Relação molares entre os reagentes empregados nas soluções de preparo dos catalisadores e denominação adotada para as amostras	39
Tabela 2:	Caracterização das amostras através da adsorção de nitrogênio	40
Tabela 3:	Seletividade dos catalisadores estudados na reação da reforma a seco do metano	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C _a	Espécies de carbono altamente reativas
C _b	Espécies de carbono menos ativa
DRX	Difratometria de Raios-X
F-T	Tecnologia Fischer-Tropsch
GHG	Greenhouse Gases
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
LABOCATH	Laboratório de Catálise Heterogênea da Universidade Federal de Santa Catarina
LSCM	Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da UFSC
MEV	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura
PID	Módulo microprocessado
PM 5A	Peneira Molecular 5 A
RTP	Redução em Temperatura Programada
SMSI	Strong Metal Support Interaction
T	Temperatura em graus Celsius
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TM	Temperatura Máxima
ΔH°_{298}	Entalpia em 298 K

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da sua história, a humanidade tem selecionado os sistemas energéticos em função de dois parâmetros fundamentais: a disponibilidade técnica e a viabilidade econômica. Apenas na última década se contemplou progressivamente um novo parâmetro que tem condicionado a aceitação ou a recusa dos sistemas energéticos: os impactos ambientais causados pela sua implementação.¹

No final do século XX, o mundo vivenciou uma preocupação com o meio ambiente jamais vista anteriormente. Os encontros, fóruns e câmaras de discussão, como ECO 92 e Bonn-2001, se tornaram uma constante, com o objetivo de chamar a atenção dos governantes para problemas de poluição e desgaste ambiental. A agenda 21, que constitui um conjunto de metas ambientais a serem alcançadas, foi um dos frutos desses encontros, assim como o protocolo de Kyoto, no qual muitos países já se comprometeram a reduzir as emissões de carbono e gases do efeito estufa.^{2,3}

As tendências atuais no consumo de energia não são nada animadoras: desde a primeira crise energética, os consumos de petróleo e de eletricidade, em nível mundial, triplicaram e duplicaram, respectivamente. Atualmente, 80% do consumo energético mundial baseia-se na utilização de combustíveis fósseis, não renováveis.¹ No Brasil, ao contrário do que ocorre na maior parte do mundo, o setor energético, responsável pela produção primária de energia, não é o que mais emite dióxido de carbono (CO₂). Esse ônus recai basicamente sobre o setor industrial e de transportes, devido ao fato de no Brasil a produção de eletricidade ser fundamentalmente de base hídrica,⁴ conforme mostra a figura 1.

Embora o uso do petróleo ainda seja dominante na economia atual, sua produção começará a entrar em declínio quando tiverem sido gastas metade das reservas. Segundo alguns dos cenários mais prováveis, por volta de 2050, terá sido consumida a maior parte do petróleo.^{1,5} Com esse previsível esgotamento do chamado “ouro negro” nas próximas décadas, torna-se cada vez mais urgente a busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente.²

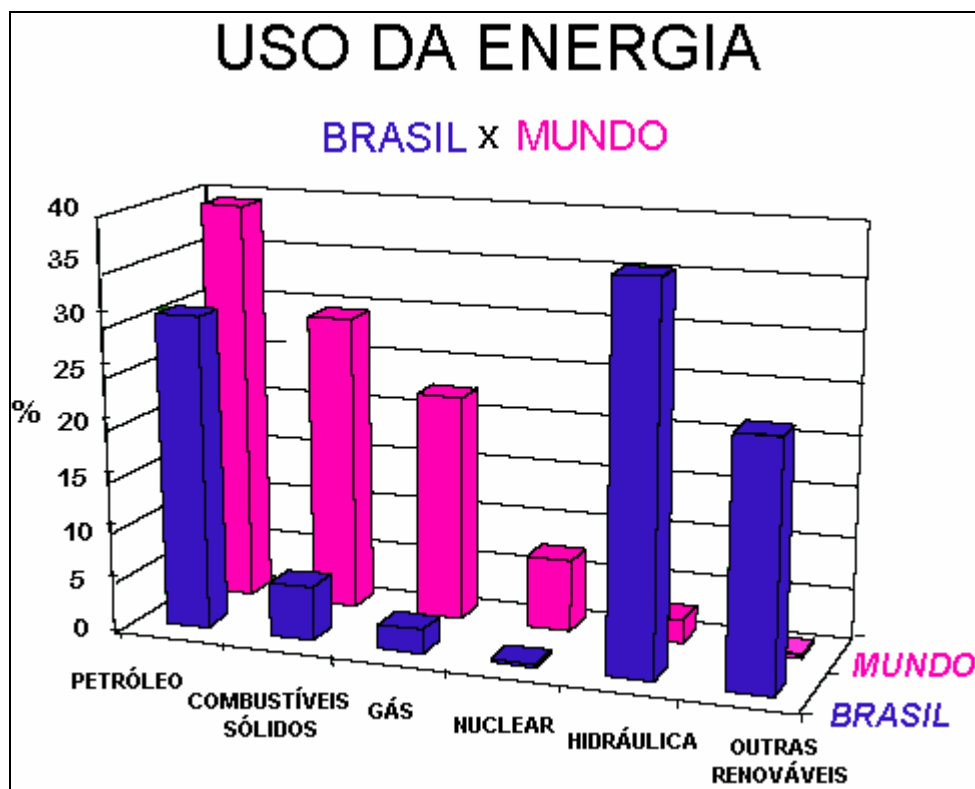


Figura 1: Gráfico de comparação do uso da energia Brasil x mundo.⁵

Desta forma, a importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e a crise energética delineada de forma aguda devido ao esgotamento das fontes energéticas tradicionais frente ao aumento da população mundial e da produção industrial são constatações suficientemente fortes para justificar a urgência de pesquisas e desenvolvimento nesta área.²

Estudiosos de diversos países estão empenhados em desenvolver novas tecnologias que visam substituir uma parcela razoável de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos, seguindo uma nova ordem mundial que busca repensar as formas de obtenção e geração de energia elétrica preservando o meio ambiente.⁶

O uso do hidrogênio como um combustível "limpo" aparece como uma alternativa interessante não originando em todo seu ciclo de geração e utilização qualquer composto de carbono.³

Esse gás, quando queimado com oxigênio puro, apresentam como únicos produtos calor e água. Quando queimado com ar, constituído por cerca de 68% de nitrogênio, alguns óxidos de nitrogênio (NO_x) são formados. Ainda assim, a queima de hidrogênio produz menos poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis.⁷

Entre as reações de intenso uso industrial, uma das mais importantes é a reforma a vapor de metano, atualmente considerada a principal rota para produção de hidrogênio e gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$).⁸

1.1 GÁS DE SÍNTESE

A transformação do metano em gás de síntese atualmente tem sido estudada para posterior produção de hidrocarbonetos líquidos via processo Fischer-Tropsch.

O desenvolvimento inicial da tecnologia Fischer-Tropsch (F-T) aconteceu na Alemanha. Partindo do perfil geológico do território, que apresenta uma notada escassez de petróleo, buscava-se uma alternativa à produção de combustíveis fósseis que não utilizassem o óleo cru como principal insumo. Sobre este contexto, no início dos anos 20, dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch, começaram a desenvolver o processo que ficou conhecido como Fischer-Tropsch.⁹

Esse processo consistia na geração de uma mistura gasosa de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) que, em contato com um catalisador específico em condições adequadas de temperatura e pressão, se convertia numa mistura de hidrocarbonetos líquidos. A mistura H_2/CO , insumo da conversão catalítica, era obtida por meio da passagem de vapor d'água sobre o carvão mineral em condições controladas. Desde então, a mistura H_2/CO passou a ser denominada de gás de síntese.¹⁰

O processo de produção de combustíveis sintéticos ocorre da seguinte forma. Primeiro se produz o gás de síntese através da reação de um composto de carbono (carvão, metano, gás natural ou outro) com oxigênio, gás carbônico e vapor d'água. Em seguida o gás é introduzido nos tubos dos reatores, junto com o metal que exercerá a função de catalisador. A partir daí se obtém o óleo sintético, que será, então, destilado, para que se obtenha os produtos desejados.¹¹⁻¹²

As reações químicas do processo se apresentam da seguinte forma:

1ª Etapa

composto de carbono + O_2 ou H_2O ou $\text{CO}_2 \rightarrow$ gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$)

2ª Etapa

gás de síntese + $\text{H}_2 \rightarrow$ álcoois, olefinas e hidrocarbonetos

No processo F-T para a produção de hidrocarbonetos, apenas a obtenção do gás de síntese purificado pode atingir valores entre 60 a 70% do total dos custos do

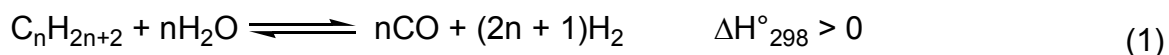
processo. Portanto, diminuir os custos de produção do gás de síntese é um importante item a ser considerado na implantação do processo F-T.¹³

A principal tecnologia de produção de gás de síntese atualmente utilizada e estudada no mercado é a reforma a vapor do metano.⁹

1.2 REFORMA A VAPOR DE HIDROCARBONETOS

A reforma catalítica de hidrocarbonetos, em presença de vapor d'água é a principal via de obtenção de hidrogênio de alta pureza, para diversas aplicações industriais, tais como síntese da amônia, reações de hidrogenação e reforma catalítica de nafta de petróleo.¹⁴ É também, a tecnologia mais antiga e mais largamente usada, responsável por 80% da produção mundial do gás de síntese.^{8,15}

A reforma catalítica a vapor é uma reação química com vapor d'água e hidrocarbonetos (gás natural ou naftas) que forma uma mistura de H₂, CO e CO₂. Na reforma a vapor de hidrocarbonetos mais pesados que o metano, o principal curso da reação é a conversão dos mesmos em CO e H₂ (reação 1). A reação de deslocamento gás-água, ou reação "shift", também ocorre (reação 2).^{8,13}



As principais reações que ocorrem no processo de reforma a vapor de metano são as reações (2) e (3): conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio e a reação de deslocamento gás-água, respectivamente.⁸

Em plantas industriais, a reação (3) remove o monóxido de carbono residual, em correntes gasosas provenientes da reforma do gás natural ou nafta de petróleo, que atua como veneno para o catalisador de síntese de amônia e diversos catalisadores metálicos, usados na hidrogenação. Além disso, a reação contribui para o aumento da produção de hidrogênio.¹⁴

Rostrup-Nielsen, em 1977,¹⁵ propôs um mecanismo de reação para a reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados tais como a nafta (figura 2), no qual assume-se que os hidrocarbonetos são adsorvidos sobre a superfície do catalisador. A

adsorção é seguida pela ruptura de todas as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, devido às reações de superfície. Todas as moléculas contendo carbono (C) deixam a superfície com apenas um átomo de C. As espécies- C_1 resultantes reagem com o vapor adsorvido. Este mecanismo considera implicitamente que o suporte do catalisador e os promotores aumentam a adsorção de vapor, o qual uma vez adsorvido é transportado à superfície metálica ativa.

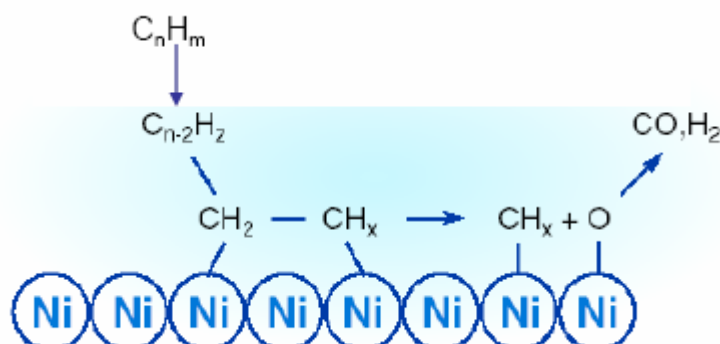


Figura 2. Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados.¹⁶

A reforma a vapor é um processo de alto custo industrial devido à demanda energética necessitando de altas temperaturas.² Este processo endotérmico é realizado em reatores tubulares com aquecimento externo.¹⁶

O reator industrial é constituído por um feixe de tubos verticais, recheados com catalisador e inseridos numa fornalha. A temperatura de alimentação dos reagentes está em torno de 600 °C e a de reação é estabelecida pelas limitações metalúrgicas dos tubos do reator.⁸

Essas condições reacionais levam à desativação do catalisador por deposição de carbono na superfície do mesmo (formação de coque).² Evitar condições que conduzam à deposição de carbono é particularmente importante, já que este pode causar obstrução dos poros e destruição do catalisador. Atualmente, nas plantas industriais este problema tem sido contornado pela alimentação dos reagentes com grande excesso de vapor d'água. Porém, para diminuir os custos da geração de vapor deve-se diminuir a razão molar de alimentação vapor/carbono e, para isso, é necessário o desenvolvimento de novos catalisadores que sejam resistentes aos processos de desativação.⁸

A formação de coque sobre a superfície do catalisador ocorre do seguinte modo: hidrocarbonetos se dissociam sobre esta superfície produzindo espécies de carbono altamente reativas (C_a). Muitos destes são convertidos de sólido em gás

(gaseificados), mas alguns convertem-se numa espécie menos ativa, C_b , provavelmente por polimerização ou rearranjo do C_a . Este pode ser gaseificado ou pode se dissolver nos cristais de níquel. O carbono dissolvido permeia através do níquel para o meio e precipita-se na interface suporte-metal. Este processo contínuo conduz à formação de carbonos filamentosos ("whiskers") os quais deslocam os cristais de níquel da superfície, resultando inicialmente em uma maior exposição dos sítios ativos. Porém, o contínuo crescimento dos filamentos tem como consequência a sua fragmentação com perda de fase ativa e entupimento do leito reacional.

Há dificuldades em se eliminar esse problema e, no sentido de minimizar este efeito, estão sendo desenvolvidos novos e melhores catalisadores para a reação de reforma a vapor. Como proposta, alguns pesquisadores vêm estudando a adição de promotores ao catalisador de níquel que tendem a aumentar a resistência à coqueificação. Esses promotores podem ser metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras, etc.

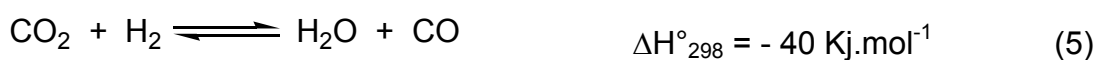
1.3 REFORMA A SECO DO METANO

A reforma do metano (ou hidrocarbonetos mais pesados) com dióxido de carbono (reforma a seco) se justifica em relação à reforma a vapor, pela substituição da água por CO_2 , produzindo o gás de síntese com baixa razão H_2/CO , a qual é adequada para vários processos químicos como hidroformilação e carbonilação.¹⁷⁻¹⁸

A reforma a seco do metano (reação 4) está se tornando um assunto atraente e desafiador para a utilização química do gás metano e dióxido de carbono, que são substâncias relacionadas intimamente com o efeito estufa e recursos de energia. O interesse comercial principal da reforma com dióxido de carbono origina da demanda para a produção de hidrocarbonetos líquidos e oxigenados, por exemplo, ácido acético e formaldeído.¹⁹⁻²¹



A reforma do metano com CO_2 é acompanhado por algumas reações que determinam a seletividade do processo:^{18,22}



Estas reações competitivas modificam o equilíbrio de conversão do CO_2 e do CH_4 : a reação (5) aumenta a conversão de CO_2 e o rendimento de CO , a reação de Boudouard (6) diminui a conversão de CO_2 e o rendimento de CO e, finalmente, a reação de decomposição do metano (7) aumenta a conversão de metano e o rendimento de H_2 . As últimas duas reações, como explicado anteriormente, são também, responsáveis pela formação de coque durante reação.^{18,23} O tipo e o natureza do coque formado depende do metal e em muitos casos do suporte usado.²³

É bem conhecido que metais dos grupos VIII, IX e X são bons catalisadores para a reforma seca do metano. Entre esses metais, o níquel é interessante na aplicação industrial, principalmente, pelo seu baixo custo e maior disponibilidade. Assim, catalisadores Ni suportado vêm sendo investigados para melhorar sua atividade e, particularmente, sua seletividade, com o objetivo de evitar ou impedir a formação de coque. Além do metal utilizado, o suporte também influencia significativamente na atividade, seletividade, estabilidade à deposição de carbono e estabilidade à sinterização das partículas metálicas.^{17,18,23}

1.4 METANO E DIÓXIDO DE CARBONO

O CH_4 e CO_2 são os principais componentes do biogás que é basicamente composto por: $\text{CH}_4 = (50 - 70 \%)$, $\text{CO}_2 = (25 - 50 \%)$, $\text{H}_2 = (1 - 5 \%)$ e $\text{N}_2 = (0.3 - 3 \%)$, com várias impurezas secundárias, como NH_3 , H_2S e haletos.²⁴ O metano também é o principal componente do gás natural ($> 85 \%$), sendo seguido de etano, propano, butano e outros gases em menores proporções.²⁵

O teor de dióxido de carbono na atmosfera tem aumentado progressivamente, conforme ilustrado na figura 3, levando muitos especialistas a acreditarem que o aumento da temperatura média da biosfera terrestre, que vem sendo observado a algumas décadas, seja devido a um “efeito estufa” provocado por este acréscimo de dióxido de carbono e de outros gases na atmosfera, já denominados genericamente “gases de efeito estufa”, conhecidos mundialmente pela sigla GHG (Greenhouse Gases).³

Depois do dióxido de carbono e da água, o metano é o gás indutor do efeito estufa de maior importância. Por molécula, um aumento na quantidade de metano no ar causa um efeito de aquecimento 21 vezes maior que a adição de dióxido de

carbono, porque as moléculas de CH_4 absorvem uma maior fração de fótons da região chamada infravermelho térmico (comprimento de onda de 4 μm a 50 μm) que a atravessam do que as moléculas de CO_2 .²⁵

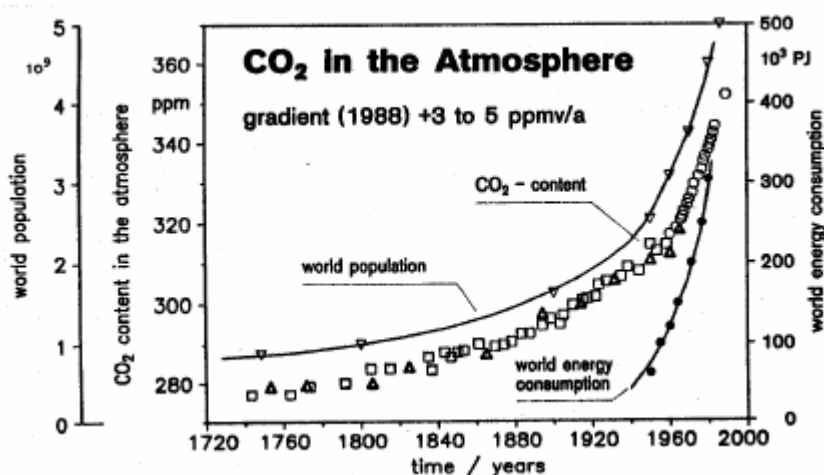


Figura 3: Evolução do teor de gás carbônico na atmosfera.⁴

De fato, o uso de combustíveis para transporte no meio urbano tem sido o principal fator de comprometimento da qualidade do ar das grandes cidades, em que pese o fato de nas duas últimas décadas ter havido reduções significativas na emissão de poluentes como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de azoto (NO_x) provenientes da queima de derivados de petróleo em motores de veículos.²⁶

A queima do óleo diesel e da gasolina nos grandes centros urbanos tem colaborado para o efeito estufa. O dióxido de carbono e o monóxido de carbono ficam concentrados em determinadas regiões da atmosfera formando uma camada que bloqueia a dissipação do calor. Esta camada de poluentes, tão visível nas grandes cidades, funciona como um isolante térmico do planeta Terra. O calor fica retido nas camadas mais baixas da atmosfera trazendo graves problemas ao planeta.²⁷

1.5 CATÁLISE

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases

altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico.²

O desenvolvimento da catálise passou por diversas fases, desde que Jöns Jakob Berzelius em 1836 criou o termo “catálise”, para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações químicas sem serem consumidas.²⁸ Entretanto, a natureza cinética do fenômeno só seria reconhecida no início do século XX, após os trabalhos de Wilhelm Ostwald, que lhe valeram o Prêmio Nobel em 1909. Ostwald definiu catalisador como uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química para se atingir o equilíbrio químico, sem ser consumida no processo.^{29,30}

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência.³¹

A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores fazem parte de uma fase única, gasosa ou líquida, os produtos, entretanto, podem pertencer a uma fase distinta.

A catálise heterogênea, também chamada de catálise de contato, implica em uma transformação química onde o catalisador, quase sempre um sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes.³²

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador ocorre através do fenômeno de adsorção, resultante de forças atrativas não compensadas na superfície. Conforme a natureza das forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção: física e química. A adsorção física é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas – forças de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação). Já a adsorção química envolve a formação de ligações químicas, razão pela qual o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação.³³

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância. O emprego de catalisadores líquidos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais, como corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos

produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação.³⁴⁻³⁶

1.5.1 Catalisadores

Os catalisadores sólidos podem ser classificados como catalisadores mássicos ou suportados. Os primeiros são um aglomerado formado de grãos da fase ativa pura ou quase pura onde as composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou, pelo menos, tem natureza química semelhante e toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Já os catalisadores suportados, são aqueles onde a natureza da superfície das partículas contendo a fase ativa é quimicamente diferente do interior. Tal interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada. Os catalisadores suportados possuem maior emprego industrial, sendo utilizados para promover uma grande variedade de reações. O uso de um suporte ou carreador para a fase ativa metálica, a qual na maioria das vezes é de elevado valor comercial, confere ao catalisador porosidade, maior resistência mecânica e proporciona uma maior distribuição do componente ativo possibilitando a obtenção de área superficial ativa mais elevada. O tamanho das partículas do metal e sua localização no suporte (superfície externa ou interior de poros) afetam as propriedades e as performances do catalisador, onde um aumento da dispersão metálica com decréscimo do tamanho da partícula geralmente resulta em maior atividade catalítica. Se o suporte for inativo do ponto de vista catalítico, o catalisador será dito monofuncional e, se ativo, o catalisador será bifuncional.³⁷

Uma melhor compreensão destes catalisadores bifuncionais nos remete às propriedades de catalisadores a base de platina. A platina catalisa rapidamente reações de desidrogenação e de desidrociclicização. Contudo, a atividade da platina para isomerização da cadeia principal de hidrocarbonetos é baixa. Reações de isomerização da cadeia principal dos hidrocarbonetos são catalisadas por materiais possuidores de sítios ácidos fortes, as quais são precedidas por íons intermediários carbânion. Uma vantagem conceitual foi apresentada por V. Haensel *et al.* em 1940

quando descobriram as vantagens de usar um suporte para a platina que forneceria ao catalisador outra função catalítica (acidez) para facilitar a isomerização, tanto quanto outras reações. Tais catalisadores são conhecidos hoje como os protótipos de catalisadores bifuncionais.³⁸

Já do ponto de vista da função química que representam, os catalisadores podem ser classificados como ácidos, básicos e bifuncionais. Os catalisadores ácidos são assim classificados por possuírem sítios ácidos de Brønsted (sítios possuidores de prótons) e/ou sítios ácidos de Lewis (receptores de elétrons), nos quais a força e o número desses sítios determinam a acidez do material. As reações, promovidas por esses catalisadores, envolvem como intermediários carbocátions, formados no contato do substrato com os sítios ácidos, e a seletividade para um produto desejado depende, também, da natureza do sítio ácido envolvido. Em oposição aos catalisadores ácidos, estão os catalisadores básicos que são assim classificados por possuírem sítios básicos de Brønsted (sítios receptores de prótons) e/ou sítios básicos de Lewis (sítios doadores de par eletrônico), apesar da natureza desses sítios ainda não estar totalmente esclarecida. Por fim, os catalisadores bifuncionais são sólidos complexos, apresentando dois ou mais tipos de sítios de naturezas diferentes, cada um permitindo a obtenção de um dos intermediários (carbocátion e carboânion) da reação. Por isso, em alguns casos, a utilização de catalisadores bifuncionais, onde ambas as funções são bem balanceadas, pode apresentar seletividades nunca alcançadas em reações catalisadas por catalisadores monofuncionais.³⁷

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se por qualquer fenômeno perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exeqüível. A atividade é uma medida da eficiência do catalisador em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. Uma medida absoluta da atividade catalítica seria o número de moléculas que reagem na unidade de tempo, por cada sítio ativo. A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido (sítios catalíticos) e a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Este número cresce geralmente com a área específica ou a área total do catalisador, contudo, é geralmente difícil determinar inequivocamente o número de sítios ativos

do catalisador. Um bom catalisador deve também, ser seletivo para a reação de nosso interesse. A seletividade do catalisador exprime a preferência na formação de um produto desejado, em comparação a todos os produtos obtidos. Em geral, os catalisadores desativam, ou seja, sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil. Dentre as causas dessa desativação estão o envenenamento, provocado por uma adsorção química forte de impurezas da alimentação sobre os centros ativos do catalisador, ocasionando a diminuição do número desses centros, a incrustação ou deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura porosa e transformações no estado sólido, incluindo-se aí as reações químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização, provocando a diminuição da área superficial do material.

As principais propriedades de um catalisador estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação. A busca pelo controle da constituição como um todo do catalisador, realizada durante o processo de síntese, é um objeto de constante pesquisa e desenvolvimento. Além disso, atualmente, os esforços da pesquisa em catálise buscam a simplificação dos processos ou a mudança de sistemas nos quais a seletividade ou o rendimento é baixo, ou o emprego de energia é elevado. Por isso, a catálise heterogênea apresenta-se como um ramo da ciência que possui muito para contribuir no que diz respeito à melhoria da qualidade de vida do homem moderno, seja através do menor consumo energético nos processos industriais, ou seja através do controle da emissão de poluentes, na medida em que por meios de processos catalíticos, há a possibilidade de promover ou facilitar o consumo de parte dos gases poluentes que, quando em excesso, se tornam nocivos ao planeta. Diante destas possibilidades, a necessidade de obtenção de processos quimicamente limpos e com baixo custo de produção, tem incentivado a pesquisa na área da catálise, onde a seleção e a obtenção de um catalisador que apresente resultados satisfatórios em um dado processo industrial (alta atividade, alta seletividade, elevada capacidade de reciclagem e filtrabilidade) requerem elevado investimento e muitas considerações técnicas e econômicas. E é dentro deste contexto que o estágio exploratório onde se preparam, caracterizam e testam os catalisadores em escala de bancada está aberto para novas descobertas, tornando-se um desafio para os pesquisadores da área.³⁹

1.6 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS

Em catálise heterogênea, a caracterização do material catalítico é de fundamental importância, não somente para a mais fiel descrição dos materiais empregados, mas também no esforço de elucidar os mecanismos reacionais. A composição, estrutura química, textura e atividade catalítica, são diferentes características do material, que se relacionam entre si. Dentre as diversas técnicas aplicáveis na caracterização de amostras catalíticas, a de determinação da área superficial específica é largamente empregada devido sua estreita relação com a atividade catalítica apresentada. Um catalisador com elevado valor de área superficial é importante, pois se tem possivelmente, uma melhor dispersão metálica.

A determinação da área superficial específica e o cálculo dos diâmetros médios dos poros utiliza os métodos descritos por Brunauer-Emmett-Teller e Barret, Joyner e Halenda, respectivamente.

1.6.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O método consiste em obter através das isotermas de adsorção e dessorção (com conseqüente aplicação de equações matemáticas apropriadas) propriedades texturais do sólido. O processo resulta numa determinada isoterma na qual é aplicada uma equação apropriada (equação 1).⁴⁰

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{\left(\frac{1}{n_m^a c}\right) + (c - 1)}{n_m^a c \left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (\text{eq. 1})$$

Os parâmetros da equação são:

P = pressão da substância adsorvida;

P₀ = pressão de saturação da substância adsorvida na temperatura do ensaio;

n_m^a = quantidade de N_2 que cobre toda a superfície do material numa única camada (monocamada);

c = constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e liquefação dos gases (equação 2):

$$C = e^{\frac{q_a - q_l}{RT}} \quad (\text{eq.2})$$

q_a e q_l = energia de adsorção na primeira camada e a energia de liquefação, respectivamente;

A área superficial específica é determinada através da linearização da equação 1, resultando na equação 3, sendo equivalente a obtenção da capacidade do sólido adsorver uma monocamada.

$$\frac{1}{n^a \left(\frac{1-p}{p_0} \right)} = \left(\frac{1}{cn_m^a} \right) \left[\left(\frac{1-p}{\frac{p_0}{p}} \right) \right] + \frac{1}{n_m^a} \quad (\text{eq. 3})$$

Representando $\frac{1}{n^a \left(\frac{1-p}{p_0} \right)}$ em função de $\left(\frac{1-p}{\frac{p_0}{p}} \right)$ obtém-se uma reta de

ordenada igual a $\frac{1}{n_m^a}$.

Uma vez que n_m^a representa a quantidade de adsorvato necessária para cobrir a superfície com uma camada mononuclear, a área específica do sólido (m^2/g), conforme equação 4, será:

$$S = n_m^a N a_m \quad (\text{eq. 4})$$

Em que:

N = número de Avogadro

a_m = área ocupada por uma molécula de adsorvato.

1.6.2 Barret, Joyner e Halenda (BJH)

Os cientistas Barret, Joyner e Halenda⁴¹ formularam em 1951 um método que consiste na determinação do diâmetro médio dos poros e sua distribuição, partindo dos resultados obtidos pelo método BET, através de várias considerações matemáticas. Então, encontraram uma forma mais elaborada de se visualizar a distribuição do volume dos poros, construindo um gráfico de $\frac{\Delta V}{\Delta d}$ (cm³/gÅ) versus $d(\text{Å})$, com $\frac{\Delta V}{\Delta d}$ sendo a variação do volume de poros pela variação do diâmetro dos poros e d o diâmetro dos poros.

As considerações assumidas por BJH são:

- a) poros cilíndricos;
- b) a quantidade do adsorvato em equilíbrio com a fase gasosa é retida pelo adsorvente por dois mecanismos: adsorção física sobre a parede do poro e condensação capilar no interior do poro.⁴¹

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tendo em vista o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de combustíveis alternativos, este trabalho tem como finalidade preparar catalisadores metal-óxido suportados e determinar seu comportamento catalítico frente à reação de reforma do metano com dióxido de carbono, para obtenção do gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) preparar catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a reação de reforma do metano com dióxido de carbono;
- b) empregar o método de precursores poliméricos e impregnação úmida para obtenção de catalisadores de níquel e cobalto, suportados em óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de silício (SiO_2), óxido de zinco (ZnO) ou óxido de nióbio (Nb_2O_5) e dopados ou não com potássio;
- c) caracterizar físico-quimicamente os catalisadores antes e quando necessário, após, os testes catalíticos utilizando as diversas técnicas disponíveis, tais como: adsorção física de nitrogênio, difratometria de raios-X, análises de redução em temperatura programada e microscopia eletrônica de varredura;
- d) realizar testes com o intuito de avaliar o comportamento catalítico, referente à atividade, seletividade e estabilidade dos materiais obtidos, na reação de reforma do metano com dióxido de carbono para produção de hidrogênio e monóxido de carbono.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPARO DOS CATALISADORES

Os parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que direcionam para um melhor controle de área superficial, tamanho de partículas, com baixo grau de aglomeração. Devido a isso, na preparação do catalisador metal suportado deve-se efetuar a escolha do metal, da massa do mesmo a ser utilizada, do suporte, além do método de preparação. As variações de composição e a metodologia de preparo do material catalítico se refletem na atividade frente à reação estudada.

Os catalisadores utilizados foram compostos basicamente pelos metais níquel e cobalto, variando os suportes óxido de alumínio, óxido de zinco, óxido de nióbio e óxido de silício e empregando como dopante o potássio.

Os métodos de preparação empregados foram o de impregnação úmida e precursores poliméricos.

No método de impregnação úmida foram empregados dois tipos de óxido de alumínio como suporte, a alumina comercial (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies) e a alumina obtida pelo método de precipitação de esferas, desenvolvido pelo Laboratório de Catálise Heterogênea da Universidade Federal de Santa Catarina - LABOCATH.

3.1.1 Preparo dos Catalisadores por Impregnação Úmida

No método de preparo utilizado na impregnação úmida, conforme mostrado na figura 4, o suporte foi previamente umedecido com água destilada e após adicionado uma solução aquosa do sal do metal escolhido na concentração necessária para se obter o percentual de massa metálica desejado. Para a amostra dopada, adicionou-se juntamente uma solução aquosa do sal do dopante. Após, o solvente foi extraído através de lenta evaporação. O suporte impregnado foi seco em estufa, seguido de calcinação na faixa de temperatura e tempo desejados.

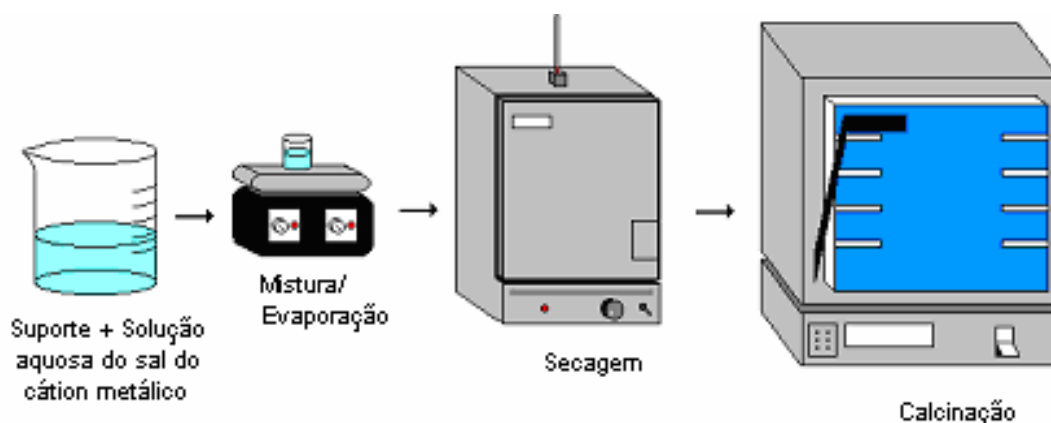


Figura 4: Representação esquemática do método de impregnação úmida.

3.1.1.1 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em alumina comercial (NiAl-10)

Foi adicionada uma solução 1M de nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Fluka, 98 %, teor de sulfato $\leq 0,005$ %) em 5,400 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies) previamente umedecida. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento brando até a evaporação do solvente. Posteriormente, o suporte impregnado foi seco em estufa a 90°C durante 24 horas. O material impregnado seco foi calcinado em uma mufla a temperatura de 700°C durante 5 horas.

3.1.1.2 Preparo do catalisador contendo 10 % de cobalto suportado em alumina comercial (CoAl-10)

Foi adicionada uma solução 1M de nitrato de cobalto $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Riedel-de Haën) em 5,400 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies) previamente umedecida. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento brando até a evaporação do solvente. Posteriormente, o suporte impregnado foi seco em estufa a 90°C durante 24 horas. O material impregnado seco foi calcinado em uma mufla a temperatura de 700°C durante 5 horas.

3.1.1.3 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em alumina comercial com adição de 0,15 % do dopante potássio (NiAl-K)

Foi adicionada uma solução de 0,023 M de hidróxido de potássio [KOH] (VETEC) em 6 g de γ -Al₂O₃ (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies) previamente umedecida. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento brando até a evaporação do solvente e seguido de calcinação durante 2 horas a 550 °C. Posteriormente, foi adicionada uma solução 0,5 M de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O] (Fluka, 98 %, teor de sulfato ≤ 0,005 %) que foi adicionada em 3 g da γ -Al₂O₃ anteriormente impregnada com o potássio. A solução foi novamente homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento brando até a evaporação do solvente. Em seguida, o suporte impregnado foi seco em estufa a 90 °C durante 24 horas. O material impregnado seco foi calcinado em uma mufla a temperatura de 700 °C durante 5 horas.

3.1.1.4 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em sílica (NiSi-10)

Foi adicionada uma solução 0,5 M de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O] (Fluka, 98 %, teor de sulfato ≤ 0,005 %) em 2,700 g de SiO₂ (0,063-0,200 mm, 70-230 mesh, VETEC) previamente umedecido. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento brando até a evaporação do solvente. Em seguida, o suporte impregnado foi seco em estufa a 90 °C durante 24 horas. O material impregnado seco foi calcinado em uma mufla a temperatura de 700 °C durante 5 horas.

3.1.1.5 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em óxido de zinco (NiZn-10)

O suporte, óxido de zinco, foi obtido através da calcinação a 500 °C durante 2 horas do carbonato de zinco (VETEC – cód. 1020).

Foi adicionado uma solução 1 M de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O] (Fluka, 98 %, teor de sulfato ≤ 0,005 %) em 5,400 g de ZnO previamente umedecido. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento brando até

a evaporação do solvente. Após, o suporte impregnado foi seco em estufa a 90 °C durante 24 horas. O material impregnado seco foi calcinado em uma mufla a temperatura de 700 °C durante 5 horas.

3.1.1.6 Preparo do catalisador contendo 10 % de níquel suportado em óxido de nióbio (NiNb-10)

Foi adicionada uma solução 1 M solução de nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Fluka, 98 %, teor de sulfato $\leq 0,005$ %) em 5,400 g de Nb_2O_5 (INPE) previamente umedecido. A solução foi homogeneizada em um agitador mecânico com aquecimento brando até a evaporação do solvente. Logo após, o suporte impregnado foi seco em estufa a 90 °C durante 24 horas. O material impregnado seco foi calcinado em uma mufla a temperatura de 700 °C durante 5 horas.

3.1.2 Preparo do Catalisador pelo Método de Precursor Polimérico $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 1:10 (NiAl-PP)

Um método que vem sendo bastante utilizado para preparação de catalisadores, é o dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini.⁴²

Este método, ilustrado na figura 5, consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com um ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico) e posterior polimerização, utilizando uma reação de poliesterificação com um poliálcool (preferencialmente etilenoglicol).

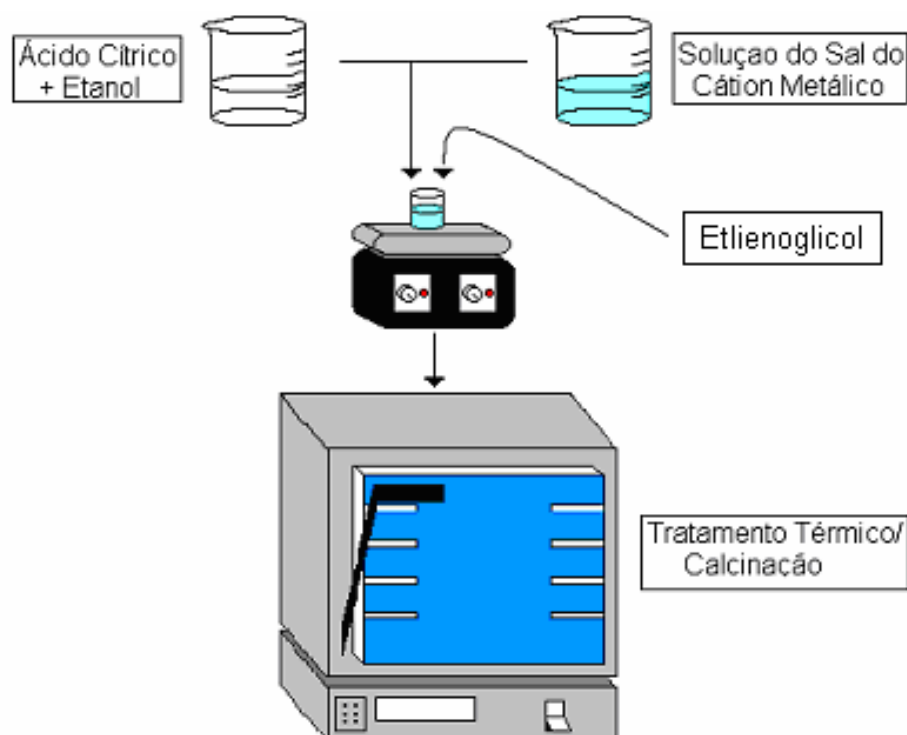


Figura 5: Representação esquemática do método de precursor polimérico.

Os catalisadores foram sintetizados através do uso de nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Riedel-de Haën, teor de sulfato 0,01 %), ácido cítrico monoidratado $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Quimex) e etilenoglicol $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2]$ (Nuclear).

Foi empregada uma razão molar ácido cítrico:metal de 1,5:1. A razão em massa entre ácido cítrico:etilenoglicol foi de 2:3. O sal do cátion metálico foi dissolvido em água destilada e posteriormente a essa solução foi adicionada em uma solução ácido cítrico/etanol e homogeneizada a temperaturas moderadas, não superiores a 50 °C. O etilenoglicol foi adicionado a essa solução de citrato do cátion metálico para promover a reação de poliesterificação (polimerização), em temperatura moderada (aproximadamente 100 °C), resultando em uma resina polimérica viscosa. Após, o poliéster foi tratado termicamente a 250 °C para pirólise do polímero e conseqüente eliminação do material orgânico. Em seguida, o material foi calcinado a 700 °C por 2 horas a fim de eliminar o material orgânico residual e obtenção da fase e do grau de cristalinidade desejado.

3.1.3 Preparo do Suporte Alumina pelo Método de Precipitação de Esferas

Um novo método de preparo do suporte alumina (figura 6) foi desenvolvido com o intuito de obter materiais com elevada área superficial específica e volume de poros. Assim, através da eliminação do biopolímero pelo tratamento térmico uma esfera porosa e com elevados valores de área superficial é obtida.

Para a preparação do suporte esférico de Al_2O_3 , dissolveu-se a quitosana $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n]$ (Aldrich), em uma solução de ácido acético (5% v/v), e o nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (Riedel-de-Haën) foi dissolvido em água destilada. A solução aquosa de alumínio (Al) foi adicionada a solução polimérica sob agitação. A razão molar entre o monômero quitosana e Al foi de 1,5:2. A solução Al-quitosana foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica em uma solução alcalina de NH_4OH (50% v/v) sob agitação vigorosa. Após o processo de gotejamento, as esferas formadas foram retiradas da solução alcalina e secas em temperatura ambiente por 48 horas.

O biopolímero quitosana, derivado da quitina, quando sofre tratamento térmico é eliminado, formando então uma esfera porosa e com elevados valores de área superficial.

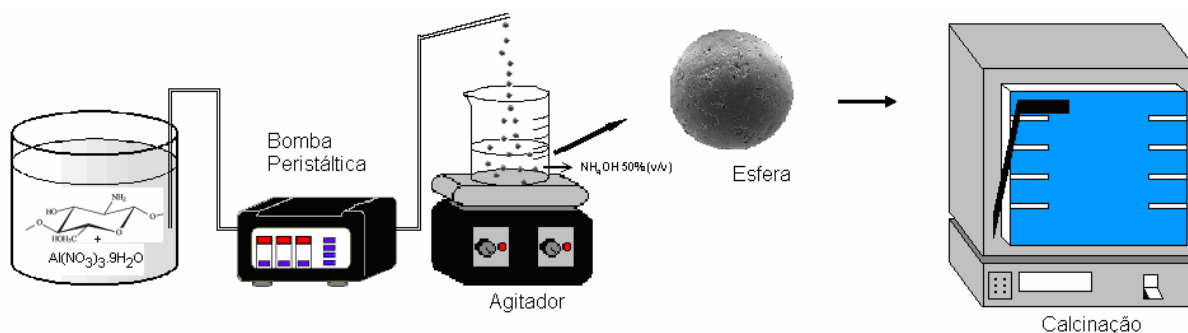


Figura 6: Representação esquemática do método de precipitação de esferas.

3.1.3.1 Preparo do catalisador contendo 12 % de níquel suportado na alumina obtida pelo método de precipitação de esferas (NiAl-Esferas)

Preparou-se uma solução $5,158 \times 10^{-3}$ M de nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Fluka, 98 %, teor de sulfato $\leq 0,005$ %) e adicionou-se a essa solução 28 g do suporte de alumina preparado anteriormente. As esferas foram mantidas em contato com a solução por 6 horas. Após, as esferas impregnadas foram retiradas da

solução e secas em temperatura ambiente por 72 horas. Depois de secas as esferas foram submetidas ao processo de calcinação a 700°C por 5 horas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização do material catalítico é um importante item, pois é possível obter-se informações específicas de cada catalisador e a partir delas propor mudanças na composição ou método de preparação, para deste modo melhorar suas propriedades frente a reação de reforma a seco do metano.

O material catalítico foi caracterizado através de análises físico-químicas como:

3.2.1 Adsorção Física de Nitrogênio

As amostras foram caracterizadas através de isotermas de adsorção-desadsorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisorção (Autosorb-1C, Quantachrome Instruments). Antes da análise, realizou-se um pré-tratamento a 180 °C por 2 horas, sob vácuo, para retirar toda a umidade existente na amostra. O teste foi conduzido a uma temperatura criogênica, usando o nitrogênio líquido que tem ponto de ebulição – 195,8 °C a 1 atm de pressão.

3.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

A evolução da estrutura cristalina dos óxidos metálicos foi determinada por difratometria raios-X em um equipamento Rigaku modelo MiniFlex, com fonte de irradiação CuK α (1,540Å). As medidas foram realizadas utilizando-se uma variação de ângulo 2 θ entre 10° e 80°. Esta análise foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da UFSC – LSCM com auxílio do professor Dr. João Cardoso de Lima.

3.2.3 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP)

Essa análise permitiu identificar a espécie precursora da fase ativa e calcular o grau de redução do suporte.

As espécies químicas com diferentes redutibilidades, presentes na superfície do catalisador, foram caracterizadas através da passagem de um fluxo gasoso contendo hidrogênio com aumento programado da temperatura.

Para a determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador, a amostra foi pré-tratada sob fluxo de N_2 ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) a 200°C durante 30 minutos, com a finalidade de eliminar a umidade. Após o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, o N_2 foi substituído pela mistura gasosa H_2/N_2 5,0 % em H_2 . Através do aumento programado da temperatura ($5^\circ\text{C}/\text{min}$, ambiente até 940°C) determinou-se em que faixa de temperatura ocorre a redução das espécies metálicas através do consumo do H_2 . Tal consumo de H_2 foi determinado através do sistema de detecção de condutividade térmica (TCD). Nas análises foram usadas 50 mg de catalisador.

3.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise microestrutural dos catalisadores estudados realizou-se a microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio JEOL JSM 5610LV. Esta análise foi realizada na Universidade Estadual de Campinas pela professora Dra. Maria do Carmo Gonçalves.

3.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

A atividade catalítica, das amostras obtidas foram avaliadas através da reação de reforma a seco do metano. Essa reação é promovida pela presença de sítios metálicos, no estado de oxidação zero, cuja atividade, muitas vezes, sofre forte influência do suporte utilizado e do tamanho da partícula metálica obtida.

Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica. A temperatura do sistema reacional foi controlada com módulo microprocessado (PID), composto por dois termopares, um internamente ao reator catalítico e outro externamente, na altura do leito catalítico. A planta reacional foi

acoplada em linha a um cromatógrafo a gás e a amostragem foi efetuada através da injeção manual.

Os catalisadores metálicos foram previamente reduzidos (ativação do catalisador) em atmosfera de H_2 , nas temperaturas de 650 ou 800 °C. O sistema reacional utilizado possui um reator de aço inox de leito fixo. A composição molar da mistura reacional foi de 1:1 entre os gases metano e dióxido de carbono. Para a análise dos produtos reacionais foi utilizado um cromatógrafo gasoso equipado com coluna empacotada (PM 5A e Porapak Q) e detector de condutividade térmica.

3.4 APARELHAGEM E CONDIÇÕES UTILIZADAS NO TESTE CATALÍTICO

A figura 7 representa a linha reacional utilizada no processo de reforma catalítica seca do metano. Esta unidade catalítica é composta de duas vias por onde os gases podem passar. Uma leva a mistura reacional até o reator e a outra, denominada by-pass, não passa pelo reator, indo direto para o descarte. Esta segunda via é utilizada durante o ajuste dos fluxos.

A ativação catalítica foi realizada sob fluxo de H_2 em 650 ou 800 °C, conforme o catalisador, durante 1 hora e 30 minutos. A massa de catalisador utilizada foi de 0,100 g com temperatura reacional de 625 °C. Foi empregado fluxo total dos reagentes de 35 cm³/min e composição molar de 4:1:1 entre N_2 : CH_4 : CO_2 . Foi empregado N_2 como gás diluente sendo o mesmo utilizado como padrão interno para a análise cromatográfica. A análise foi efetuada com a utilização de duas colunas de separação, peneira molecular 5A (PM 5A) e porapak-Q, detector de condutividade térmica com Ar como gás de arraste. Os principais produtos reacionais identificados foram H_2 , CO e H_2O , além do material sólido (não detectável no cromatógrafo) que se deposita principalmente na forma de coque ou eventualmente na forma de nanotubos de carbono.

A escolha das condições reacionais de reforma catalítica do metano: ativação durante 1 hora e 30 minutos, reação em 625 °C, a composição reacional selecionada, bem como o fluxo e o tempo reacional, se devem a observações feitas na literatura relacionada.

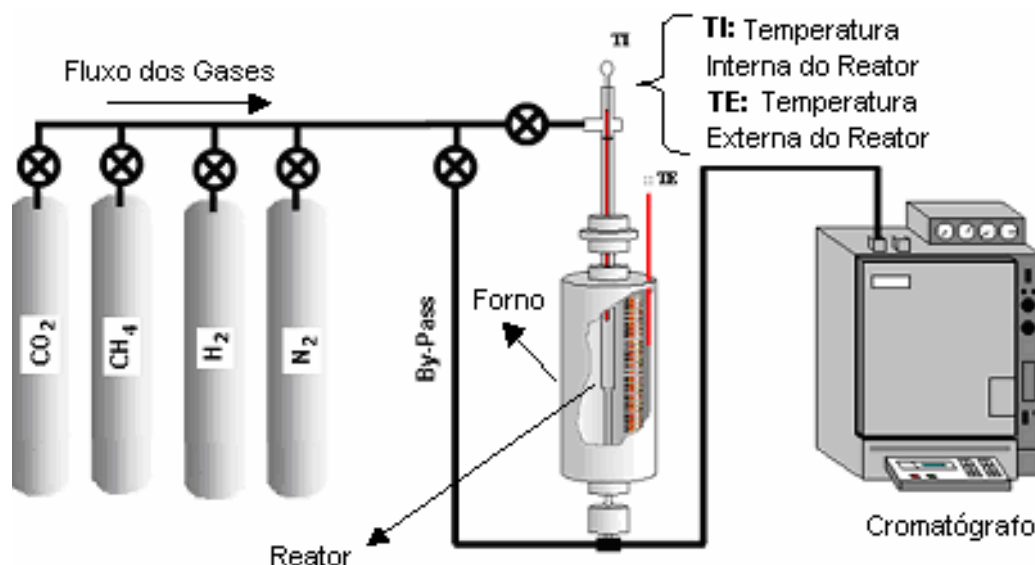


Figura 7: Representação esquemática da unidade catalítica empregada na reação de reforma seca do metano.

A figura 8 está mostrando o perfil do cromatograma obtido para o teste de atividade catalítica das amostras avaliadas através da reação de reforma a seco do metano. Os picos cromatográficos obtidos indicam: (A) picos do N₂ e CH₄ obtidos pela Coluna Peneira Molecular antes do início da reação; (B) picos do N₂, CH₄ e CO₂ obtidos pela Coluna Porapak Q antes do início da reação; (C) picos do H₂, N₂, CH₄ e CO obtidos pela Coluna Peneira Molecular após início da reação; (D) picos do H₂, CO + N₂, CH₄, CO₂ e H₂O obtidos pela Coluna Porapak Q após início da reação.

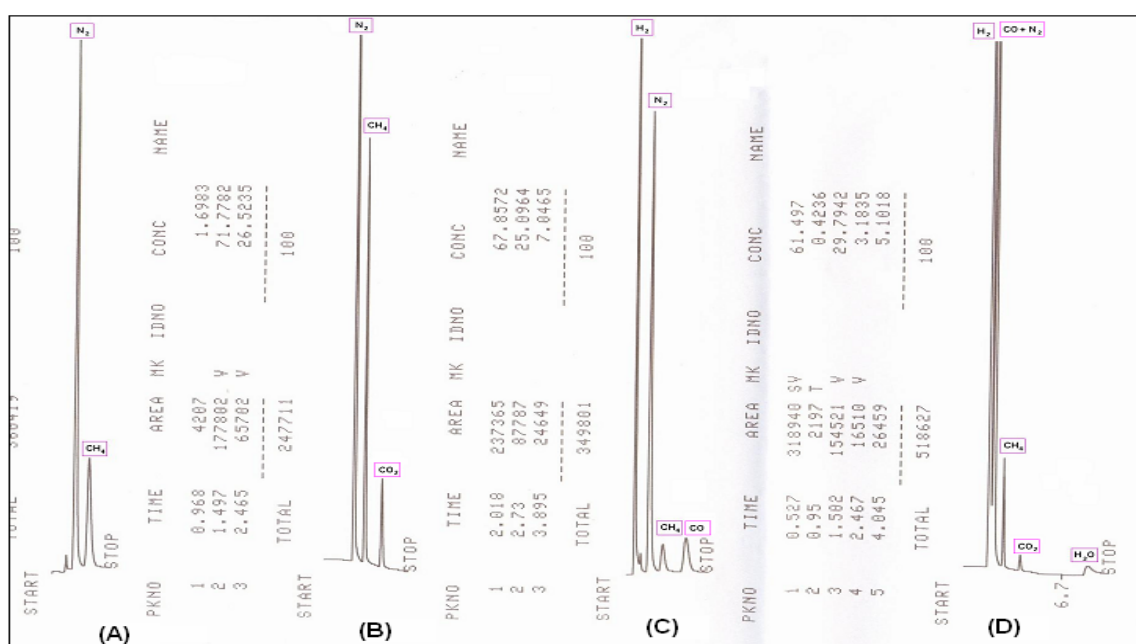


Figura 8: Perfil do cromatograma obtido durante a reação da reforma a seco do metano.

A porcentagem de metano convertido é calculada pela equação 5. Os valores de $CH_{4(i)}$ e $N_{2(i)}$ são correspondes às áreas do pico do metano e do nitrogênio, respectivamente, obtidos antes do início do teste catalítico e os valores de $CH_{4(f)}$ e $N_{2(f)}$ são correspondes às áreas do pico do metano e do nitrogênio, respectivamente, obtidos para cada diferente tempo de reação.

$$Convers\tilde{a}o\ CH_4\ (\%) = 100 - 100 \times \frac{\left(\frac{CH_{4(t)}}{N_{2(t)}} \right)}{\left(\frac{CH_{4(i)}}{N_{2(i)}} \right)} \quad (eq. 5)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras preparadas para o estudo da reação de reforma a seco do metano, através dos métodos de impregnação úmida, precursores poliméricos e precipitação de esferas, foram denominadas conforme a tabela 1.

Tabela 1

Relação molar entre os reagentes empregados nas soluções de preparo dos catalisadores e denominação adotada para as amostras.

Método de preparo	Relação Molar entre os Cátions			Denominação
Impregnação Úmida	1,0 Ni	10,0 Al	0,0 K	NiAl-10
	1,0 Ni	10,0 Al	0,15 K	NiAl-K
	1,0 Ni	10,0 Si	0,0 K	NiSi-10
	1,0 Ni	10,0 Nb	0,0 K	NiNb-10
	1,0 Ni	10,0 Zn	0,0 K	NiZn-10
	1,0 Co	10,0 Al	0,0 K	CoAl-10
	1,2 Ni	10,0 Al	0,0 K	NiAl-Esferas
Precursor Polimérico	1,0 Ni	10,0 Al	0,0 K	NiAl-PP

4.1 ADSORÇÃO FÍSICA DE NITROGÊNIO

Para determinação da área superficial das amostras foram realizadas isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Por esta técnica também foram determinados o volume dos poros. Os resultados estão apresentados na tabela 2.

Através da obtenção das isotermas de adsorção de N₂ foi possível observar os variados valores de área superficial específica devido a mudança de suporte e método de preparo. Foi observado também que os todos os catalisadores, que foram analisados após o teste catalítico, apresentaram um decréscimo significativo nos valores de área superficial e volume de poros podendo indicar a deposição de material carbonáceo nos poros do suporte bem como ter sofrido efeitos de sinterização.

Tabela 2
Caracterização das amostras através da adsorção de nitrogênio.

Amostra	Sg (m².g⁻¹)*	Sg (m².g⁻¹)**	V_p (cm³.g⁻¹)*	V_p (cm³.g⁻¹)**
NiAl-10	164	163	0,46	0,42
NiZn-10	15	--	0,013	--
NiSi-10	190	171	0,29	0,26
NiNb-10	34	25	0,06	0,042
CoAl-10	--	162	--	0,43
NiAl-PP	131	94	0,11	0,098
NiAl-Esferas	231	--	0,37	--

* Catalisador antes do teste catalítico

** Catalisador após o teste catalítico

O suporte Al₂O₃ obtido através da precipitação de esferas, antes da impregnação, apresenta uma área superficial de 313 m².g⁻¹ e volume de poros de 0,58 cm³.g⁻¹,⁴³ e o suporte Al₂O₃ comercial (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies) apresenta uma área superficial de 200 m².g⁻¹, indicando assim, que a adição do metal no suporte diminui a área superficial e volume de poros do catalisador devido os altos teores metálicos incorporados.

Os catalisadores preparados utilizando o óxido de alumínio como suporte, apresentaram uma elevada área superficial, o que não foi observado para os catalisadores utilizando o óxido de zinco e óxido de nióbio. A amostra utilizando a sílica como suporte também apresentou uma elevada área superficial. Guarino e colaboradores⁴⁴ também encontraram baixo valor de área superficial (32,5 m².g⁻¹) para o catalisador Ni/Nb₂O₅, bem como 226,6 m².g⁻¹ para o catalisador Co/Al₂O₃.

Entre os catalisadores que utilizaram o suporte alumina, aquele no qual o óxido de alumínio foi preparado pelo método de precipitação de esferas apresentou maiores resultados de área superficial, seguido do método de impregnação úmida e precursores poliméricos. Um catalisador com elevado valor de área superficial é importante, pois se tem possivelmente, maior número de sítios ativos por massa de material.

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

O difratograma de raios-X (DRX) ilustrado na figura 9 mostra a fase cristalina do catalisador NiAl-10. Observa-se que o material obtido é de cristalinidade relativamente baixa. Isso é evidente devido seus picos não serem bem definidos. A má cristalização pode ter ocorrido devido ao tratamento térmico empregado para essa amostra. Comparando o difratograma obtido da amostra com os cartões do Banco de Dados Cristalográficos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD),⁴⁵ pode-se observar a semelhança com o ICSD 28260, referente ao óxido de alumínio (Al_2O_3), mesmo apresentando o parâmetro de rede da amostra ligeiramente maior que o de referência. Esse fenômeno é visualizado devido a amostra apresentar um pequeno deslocamento para a esquerda. Conforme resultados experimentais apresentados por Assaf e Bravo⁴⁶, além da γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), pode haver a presença dos compostos óxido de níquel (NiO) e aluminato de níquel (NiAl_2O_4) devido os picos principais desses três compostos apresentarem-se em posições angulares muito próximas. Isso pode também causar o deslocamento na posição desses picos em função da interação entre fases. Além disso, parte do níquel pode estar na forma de NiAl_2O_4 e outra parte na forma de NiO , tornando cada espécie com uma quantidade de níquel inferior a 10 %, o que impossibilita a sua visualização devido o limite de detecção do aparelho (que é acima de 10 %). Os difratogramas das amostras NiAl-Esferas e NiAl-K, figuras 10 e 11, respectivamente, apresentaram o mesmo perfil descrito anteriormente.

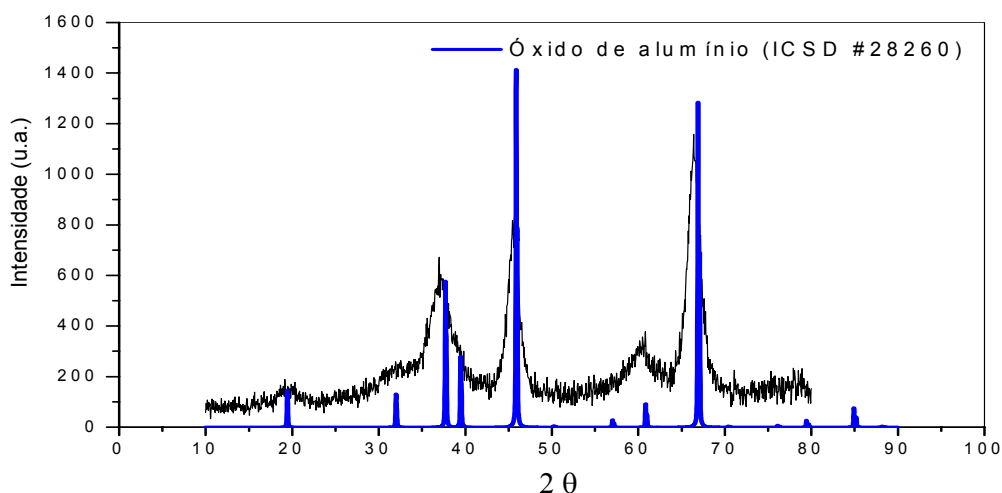


Figura 9: Difratograma de raios-X do catalisador Ni/ Al_2O_3 preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h.

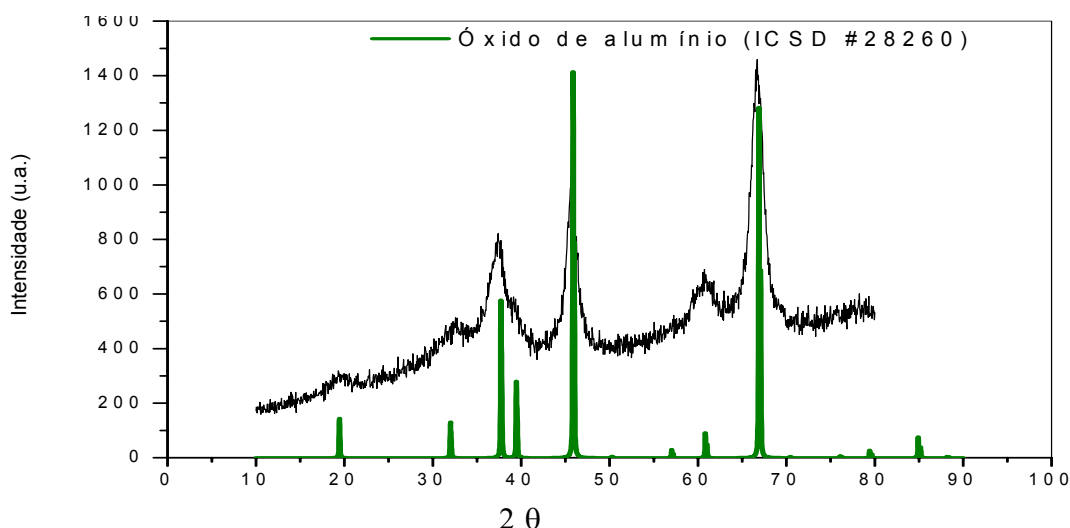


Figura 10: Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método de precipitação de esferas calcinado a 700 °C por 5h.

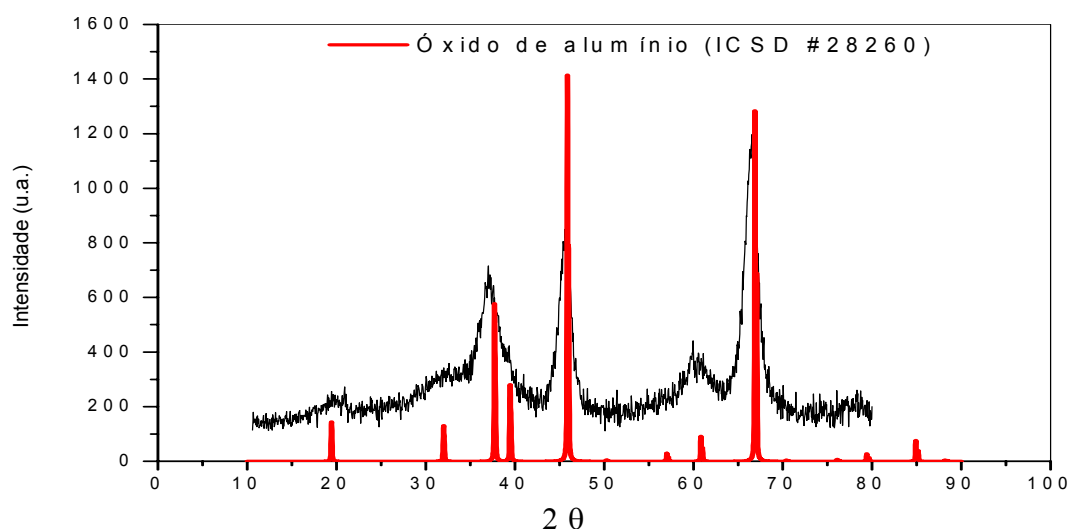


Figura 11: Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ + 0,15 % de K preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h.

A figura 12 refere-se ao difratograma da amostra NiAl-PP, onde pode ser observado os picos referentes ao óxido de alumínio, ao aluminato de níquel e ao nitreto de óxido de alumínio. Devido seus picos não serem bem definidos, foi observado que a amostra não é cristalina podendo ser também devido ao tratamento térmico empregado.

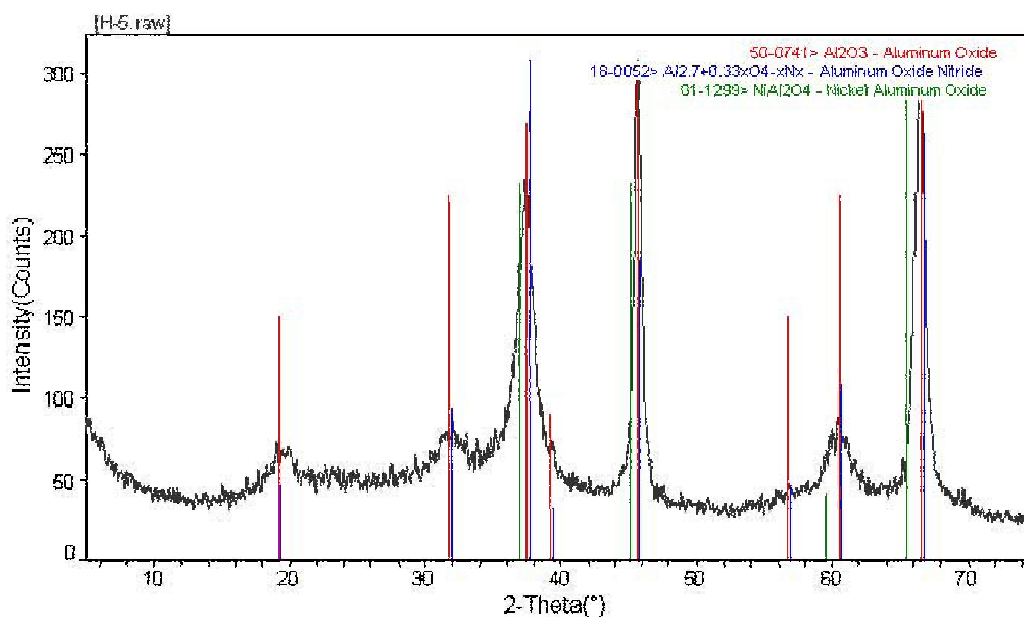


Figura 12: Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos calcinado a 700 °C por 5h.

O resultado de DRX para o catalisador NiSi-10, figura 13, demonstra com muita clareza a presença de óxido de níquel cristalino, devido aos picos presentes no ICSD 9866 serem iguais aos obtidos experimentalmente. É observado um pico largo em 2θ próximo de 25 que pode ser referente ao óxido de silício, ICSD 62584, que pode não ser bem visualizado no difratograma experimental devido a baixa cristalinidade da sílica do catalisador.

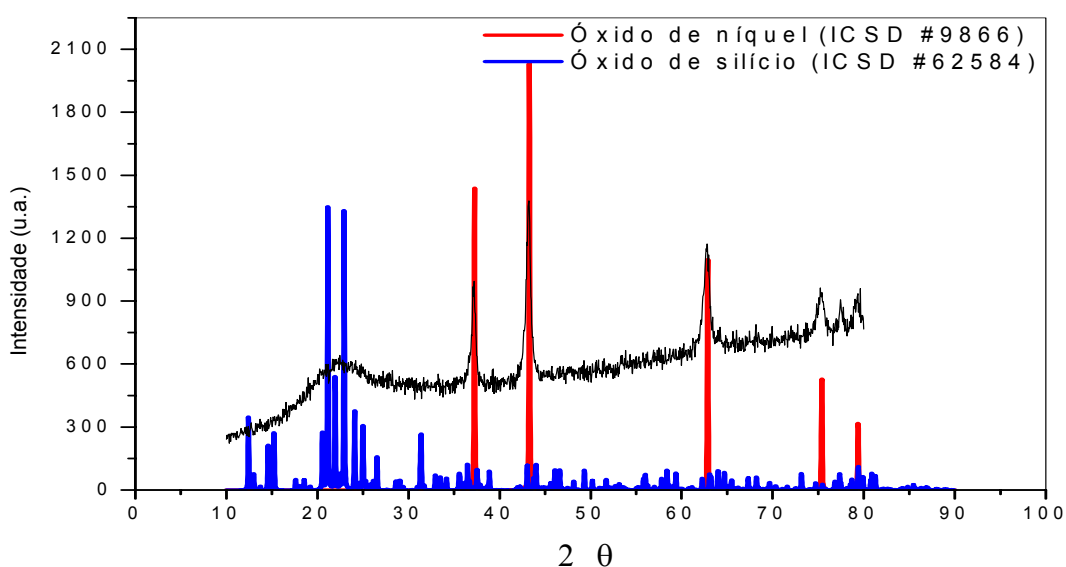


Figura 13: Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/SiO₂ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h.

Ao analisar o difratograma da amostra NiZn-10 (figura 14), observa-se que a amostra encontra-se cristalizada pois seus picos são finos e bem definidos. Comparando o difratograma obtido para a amostra com os difratogramas das amostras do banco de dados, pode-se observar que a amostra apresenta duas fases cristalinas. Uma delas é o óxido de zinco (ICSD 26170) e a outra é o zincato de níquel (ICSD 28912).

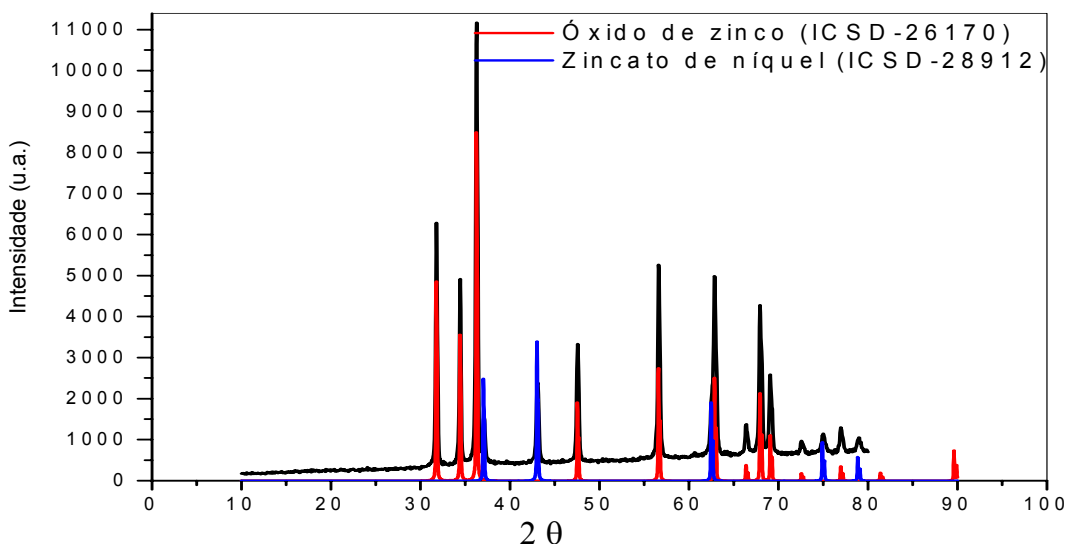


Figura 14: Difratograma de raios-X do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h.

A figura 15 mostra o resultado da difração de raios-X da amostra NiNb-10. A sua baixa cristalinidade dificulta a visualização dos picos. Devido a isso não podemos comparar o difratograma obtido com alguma amostra do banco de dados.

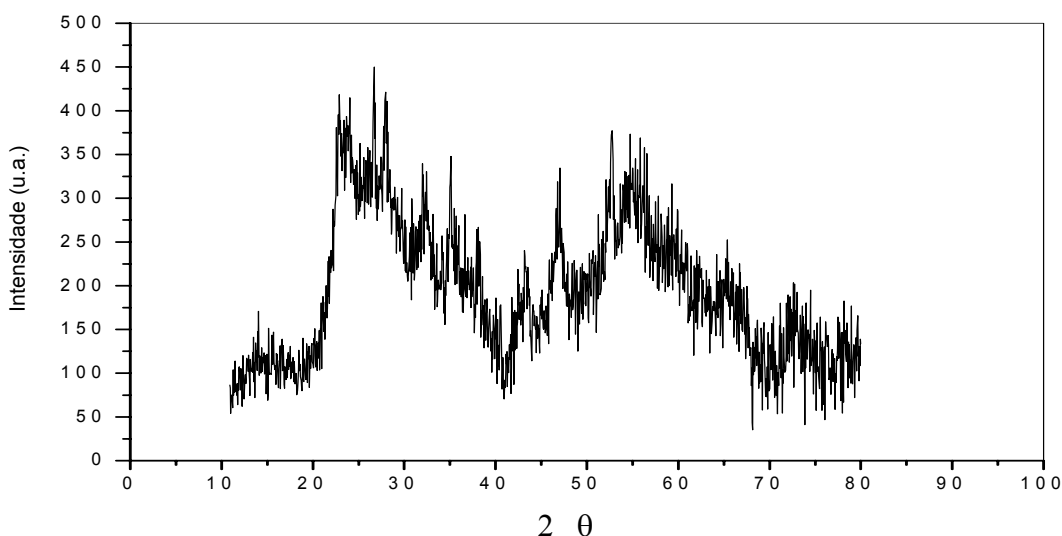


Figura 15: Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Nb₂O₅ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h.

O difratograma de raios-X ilustrado na figura 16 mostra a fase cristalina do catalisador CoAl-10. Essa amostra também apresentou uma baixa cristalização devido seus picos serem pouco definidos, porém comparando o difratograma obtido com as amostras do banco de dados, foi possível observar a semelhança com o ICSD 49518, referente ao aluminato de cobalto.

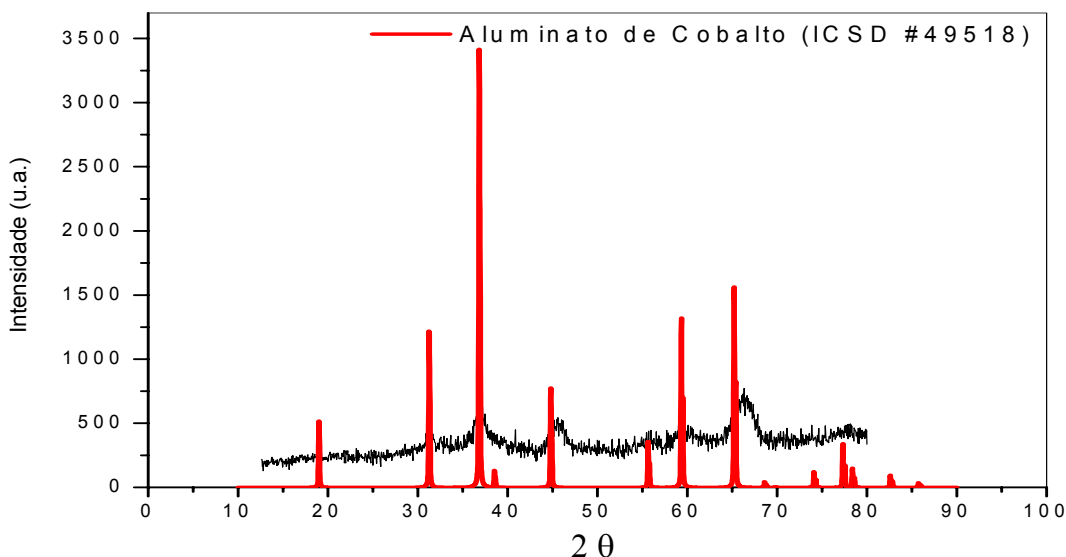


Figura 16: Difratograma de raios-X do catalisador Co/Al₂O₃ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h.

4.3 REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA

A determinação de espécies redutíveis na superfície do catalisador e a temperatura na qual estas espécies se reduzem, são informações importantes em catálise. Através de redução em temperatura programada é possível obter-se estas informações.

Os perfis de redução em temperatura programada (RTP) mostram bandas de consumo de hidrogênio, resultantes da sobreposição de picos de redução, que ao serem decompostos, fornecem informações sobre o número de fases redutíveis presentes, bem como a estabilidade térmica desta. Estes resultados mostram, inicialmente, que o tratamento térmico usado em todas as amostras foi capaz de decompor todo nitrato proveniente do sal precursor, pois não se observa a existência de picos em temperaturas menores que 300 °C.

A literatura geralmente relata quatro tipos diferentes de espécies óxidos e suas existências estão intimamente ligadas ao tipo de suporte utilizado na impregnação e ao método de preparação dos catalisadores. Entre estas, podem-se

citar espécies de óxido de níquel (NiO) redutíveis na faixa de temperatura de 250 a 350 °C, na forma de cristalitos segregados, com uma interação muito fraca com o suporte; as redutíveis na faixa de 350 a 500 °C que são espécies de NiO em íntimo contato com a γ -Al₂O₃;⁴⁷ as que apresentam picos de redução entre 500 e 750 °C e têm estrutura de aluminatos de níquel não estequiométricos (NiO-Al₂O₃). Existem estruturas mais estáveis e que apresentam uma forte interação metal-suporte (efeito SMSI) que formam estruturas tipo espinélio com a γ -Al₂O₃, o que leva a um aumento na temperatura de redução, com picos acima de 800 °C referente à espécies de níquel estequiométrico (NiAl₂O₄).⁴⁸ Os óxidos mistos do tipo espinélio são uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de aplicação.⁴⁹

As variações de temperatura de redução ocorrem devido o grau de dispersão metálica (tamanho do cristalito), acessibilidade dificultada pelo suporte (porosidade, migração do metal) e as diferentes formações de cada espécie, entre outros.

Os resultados da redução em temperatura programada da amostra NiAl-10 está ilustrado na figura 17. Observou-se a redução do metal através do consumo de hidrogênio, iniciando em 400 °C e finalizando próximo de 950 °C. O pico apresentou uma taxa máxima de redução (TM) ou consumo máximo de hidrogênio à 780 °C indicando uma forte interação do Ni com o suporte indicando a formação de aluminato de níquel (NiAl₂O₄).⁵⁰

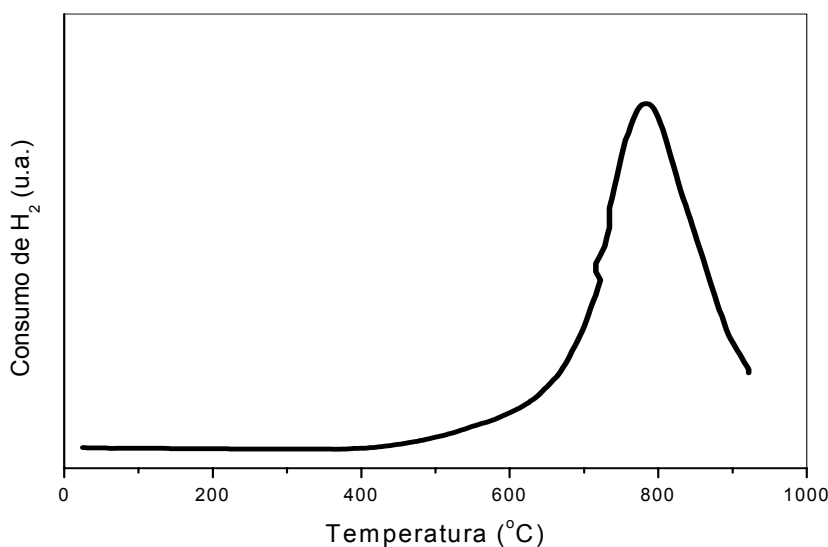


Figura 17: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-10 calcinado a 700 °C por 5h.

Para a amostra NiAl-PP, (figura 18), a redução inicia em 600 °C, finalizando próximo a 1000 °C. A amostra apresenta um ombro em torno de 800 °C e um pico máximo de consumo de H_2 em 910 °C mostrando a existência de uma fase mais intensamente interagida com o suporte podendo ser atribuído à formação de estruturas tipo espinélio com a alumina. Este composto, por apresentar estabilidade térmica maior, necessita de uma maior quantidade de energia para que ocorra a redução.

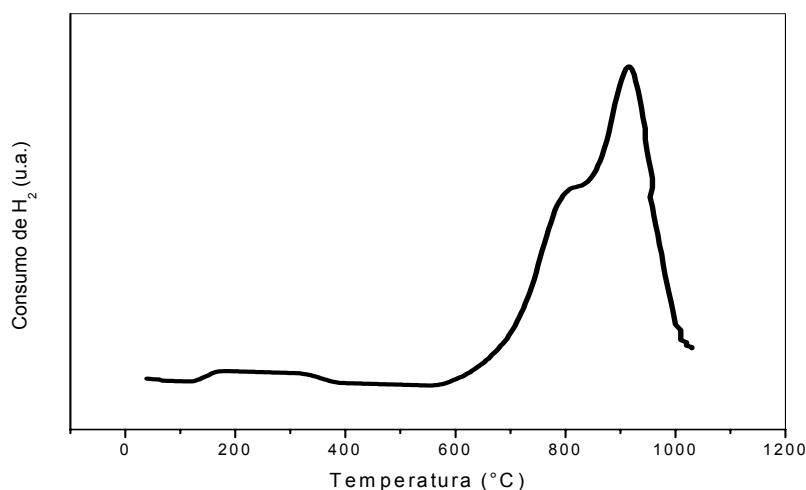


Figura 18: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-PP calcinado a 700 °C por 5h.

Conforme mostra a figura 19, a amostra NiAl-Esferas, apresenta duas fases redutíveis, com redução iniciando em 450 °C. O primeiro sinal próximo de 600 °C, relacionado com a redução do composto NiO estabilizado pelo suporte e do aluminato de níquel não estequiométrico, e o segundo em torno de 780 °C indicando a redução do $NiAl_2O_4$.⁴³

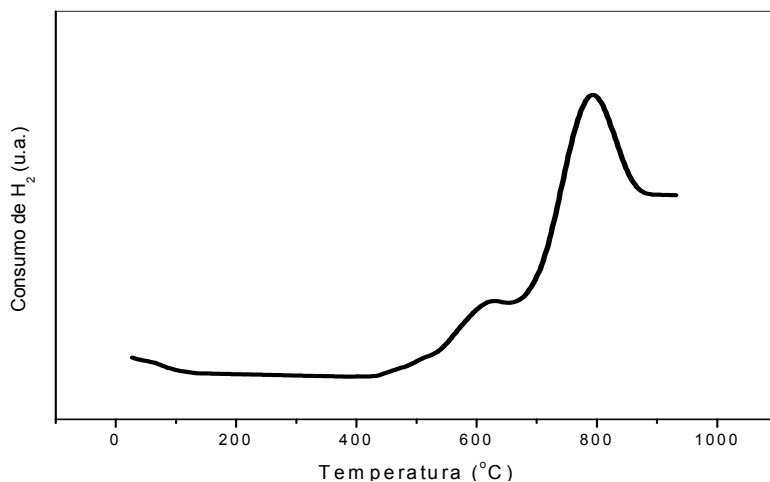


Figura 19: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-Esferas calcinado a 700 °C por 5h.

A amostra NiAl-K (figura 20), apresentou um único pico de redução, bem definido, com TM em 850 °C indicando que o catalisador, quando adicionado do dopante potássio, apresenta uma maior interação metal-suporte. O que contradiz alguns dados experimentais que revelaram que o potássio facilita a redução níquelar.⁵¹ Isso pode ser explicado devido a pequena quantidade de potássio utilizada.

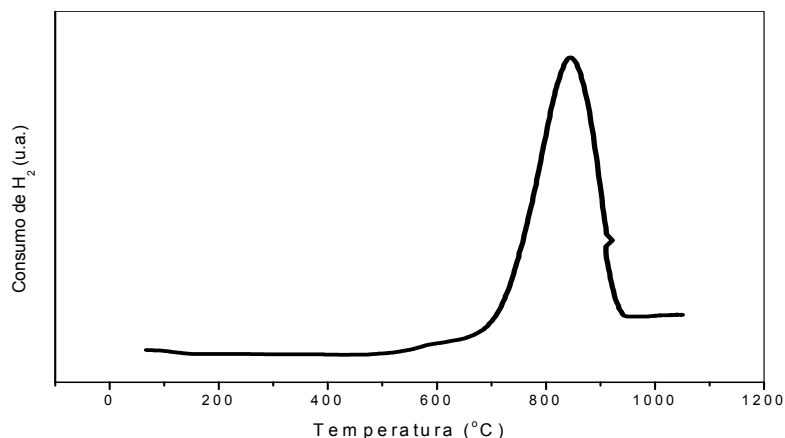


Figura 20: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiAl-K calcinado a 700 °C por 5h.

Os resultados de redução em temperatura programada da amostra NiSi-10 encontram-se na figura 21.

A amostra apresenta um perfil de redução com dois máximos de consumo de H₂, em 420 °C e 530 °C. Conforme encontrado na literatura, os catalisadores nesse mesmo perfil apresentam picos de redução em regiões de temperatura entre 300 e 600 °C.⁵² Esses picos são referentes à zona do NiO, indicando uma baixa interação com o suporte.⁵³ Ao atingir 700 °C o consumo de H₂ não é mais observado.

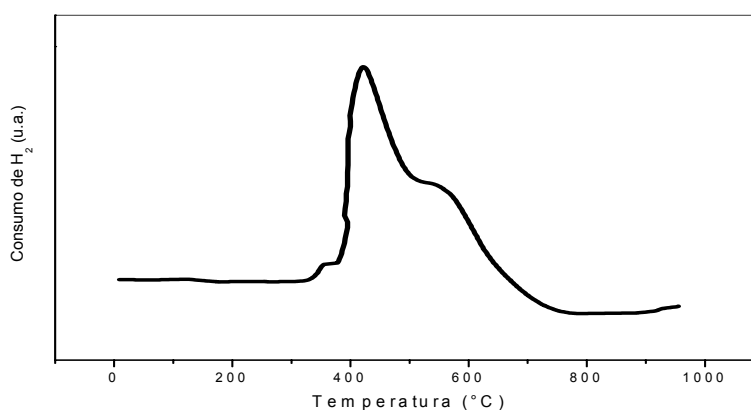


Figura 21: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiSi-10 calcinado a 700 °C por 5h.

Para a amostra NiZn-10 (figura 22), a redução inicia em 350 °C, finalizando em 750 °C apresentando dois valores de temperatura de consumo máximo de H₂. Sendo o primeiro pico (TM próximo de 450 °C) devido provavelmente, ao níquel mais exposto ou acessível, o segundo pico em temperatura mais elevada (TM próximo a 600 °C), devido ao níquel presente no interior dos poros do material, possuindo, além da menor acessibilidade ao H₂, uma maior interação com o suporte.⁵⁴ Foi observado no difratograma de raios-X para esse catalisador duas fases distintas: o óxido de zinco e o zincato de níquel indicando que pode também ter havido a redução do suporte.

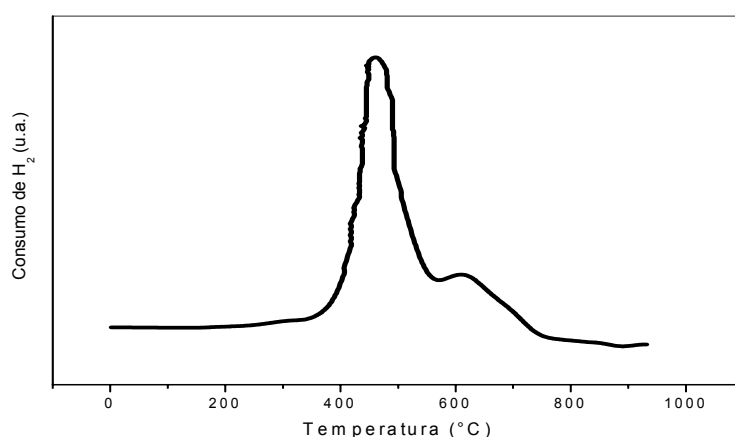


Figura 22: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiZn-10 calcinado a 700 °C por 5h.

Observa-se que para o catalisador NiNb-10 (figura 23), uma grande faixa de temperatura de redução com início em 350 °C e finalizando em 900 °C. A largura do pico sugere uma larga distribuição no tamanho das partículas.⁵⁵

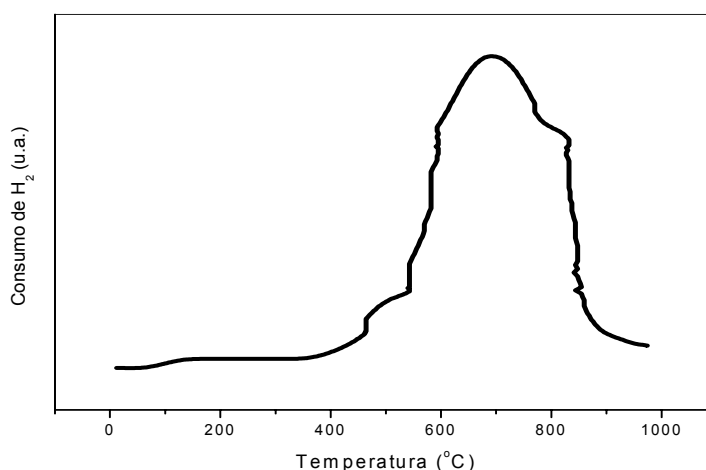


Figura 23: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador NiNb-10 calcinado a 700 °C por 5h.

Um perfil particular é apresentado pela amostra CoAl-10 (figura 24), com basicamente três picos de consumo de hidrogênio. O primeiro, iniciando em 500 °C é referente a redução de espécies Co^{+3} , um outro pico em 650 °C que está relacionado com a redução de espécies Co^{2+} .⁵⁶ O terceiro pico encontra-se em 930 °C e devido sua alta temperatura de redução é referente ao CoAl_2O_4 .⁵⁷

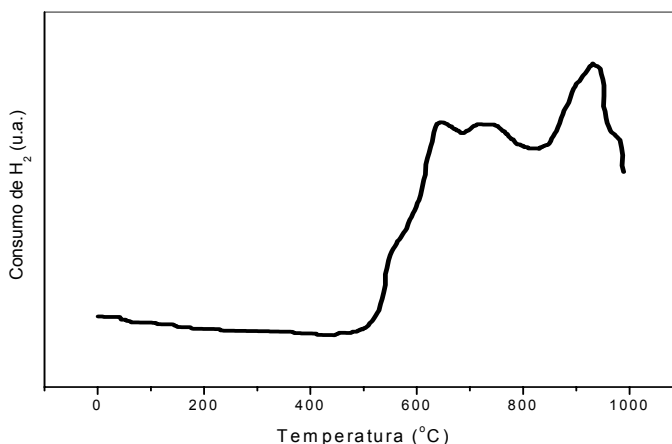


Figura 24: Perfil de redução em temperatura programada do catalisador CoAl-10 calcinado a 700 °C por 5h.

Com os resultados de RTP foi possível determinar que a temperatura de 650 °C nem sempre é suficiente para promover a redução do Ni presente no catalisador, uma das condições para que se obtenha atividade catalítica.

As diferenças apresentadas entre os perfis de todos os catalisadores analisados anteriormente indicam que o níquel mantém diferentes interações quando suportado em diversos tipos de óxidos. O mesmo é observado quando é modificado o metal, como, por exemplo, substituindo o níquel pelo cobalto e devido ao método de preparo do catalisador ou adição de dopante.

4.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

A temperatura reacional de 625 °C foi escolhida devido ao fato de que a reação de reforma do metano com dióxido de carbono quando conduzida a elevadas temperaturas (800, 900 °C) apresenta menor deposição de coque, sendo assim, trabalhar em condições que favoreçam a deposição de coque, pode ser mais indicado para se levantar informações quanto a estabilidade catalítica da amostra. Optou-se por diluir a mistura reacional com nitrogênio e para compensar foi utilizado um fluxo total relativamente baixo. A presença de nitrogênio na mistura reacional é

bastante útil principalmente na determinação dos valores de conversão dos reagentes, pois o mesmo atua como um padrão interno na análise cromatográfica, sendo este o melhor método de determinação quantitativa em cromatografia gasosa.

A figura 25 apresenta os resultados dos testes catalíticos das amostras obtidas na reação de reforma do metano com dióxido de carbono (reação 4, página 17).

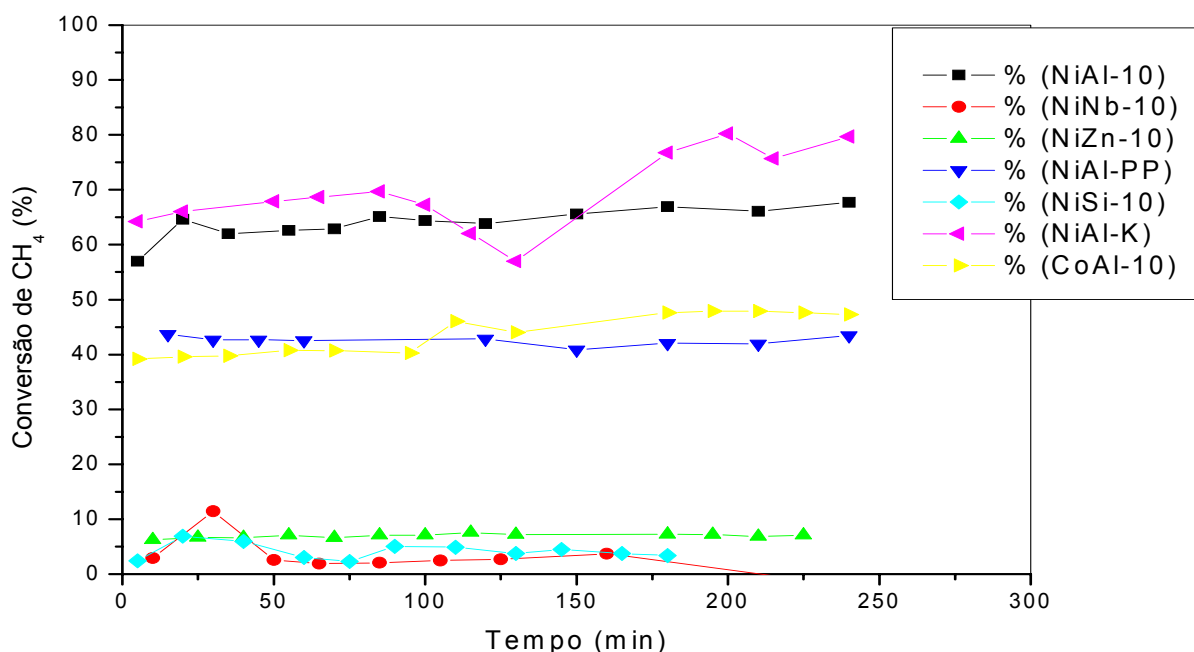


Figura 25: Gráfico de conversão do metano em função do tempo, para os diferentes catalisadores estudados.

Para a amostra NiAl-10 foi observado uma elevada atividade catalítica, apresentando por volta de 65 % de conversão de metano, mantendo-se relativamente estável durante os 250 minutos de reação.

O catalisador CoAl-10 primeiramente foi reduzido a 650 °C e testado na reação de reforma a seco do metano durante 90 minutos, como realizado para a maioria dos catalisadores. Porém, quando reduzido a essa temperatura, ele não apresentou atividade catalítica. Então, a temperatura de redução foi aumentada para 800 °C e a amostra apresentou uma elevada atividade catalítica. Nos primeiros 100 minutos obteve-se 40 % de conversão de metano, e após, sua atividade foi aumentando e manteve-se em torno de 47 % de conversão de metano durante os 250 minutos de reação.

A amostra NiAl-PP também apresentou uma elevada atividade catalítica e uma boa estabilidade durante os 250 minutos de reação mantendo-se em torno de 42 % de conversão de metano.

A amostra NiNb-10 apresentou uma baixa atividade catalítica apresentando uma conversão de metano entre 1,8 e 3,8 %. Um máximo de conversão foi observado nos primeiros 30 minutos de reação, onde houve uma conversão do metano igual a 11,5 %, logo em seguida caindo para 2,5 %. Porém, essa variação pode ser devido algum erro experimental, podendo ser desconsiderada.

O mesmo ocorreu para a amostra NiSi-10 que apresentou um aumento na atividade catalítica em torno dos 30 minutos de reação, mas não passando de 7 % de conversão de metano. Após 60 minutos de reação a amostra manteve uma estabilidade em torno dos 4 % de conversão de metano.

Foi observado também para a amostra NiZn-10 uma baixa atividade catalítica. Contudo, essa amostra se mostrou bastante estável, apresentando uma taxa de conversão de metano em torno dos 7 %.

Para o catalisador NiAl-K a temperatura de redução utilizada foi de 800 °C, diferente dos demais catalisadores devido seu consumo máximo de H₂ em 850°C como mostra o perfil do RTP, figura 20. Essa amostra apresentou a maior atividade catalítica entre os catalisadores testados apresentando um aumento da conversão de metano nos primeiros 100 minutos de reação. Posteriormente, houve uma queda da atividade durante 30 minutos e em seguida a atividade catalítica voltou a aumentar, chegando a 80 % de conversão de metano. Isso pode ter ocorrido devido a oscilação da temperatura durante o desenvolvimento da reação.

O efeito da adição do potássio no sistema Ni/Al₂O₃, não é refletido apenas no acréscimo da conversão, estes resultados também são acompanhados pelo aumento da seletividade. Com a adição de K observou-se menor formação de água (figura 26), subproduto reacional. O mesmo foi observado para a razão H₂/CO (figura 27), onde o catalisador contendo o K apresentou uma maior formação de CO. Possivelmente devido a maior conversão de CH₄.

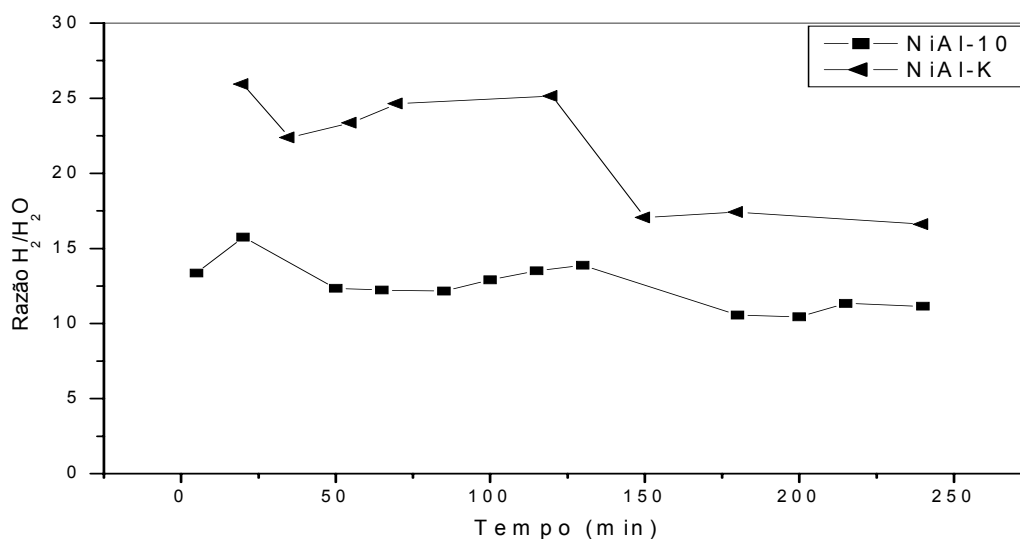


Figura 26: Gráfico da razão H_2/H_2O em função do tempo, para os catalisadores NiAl-10 e NiAl-K.

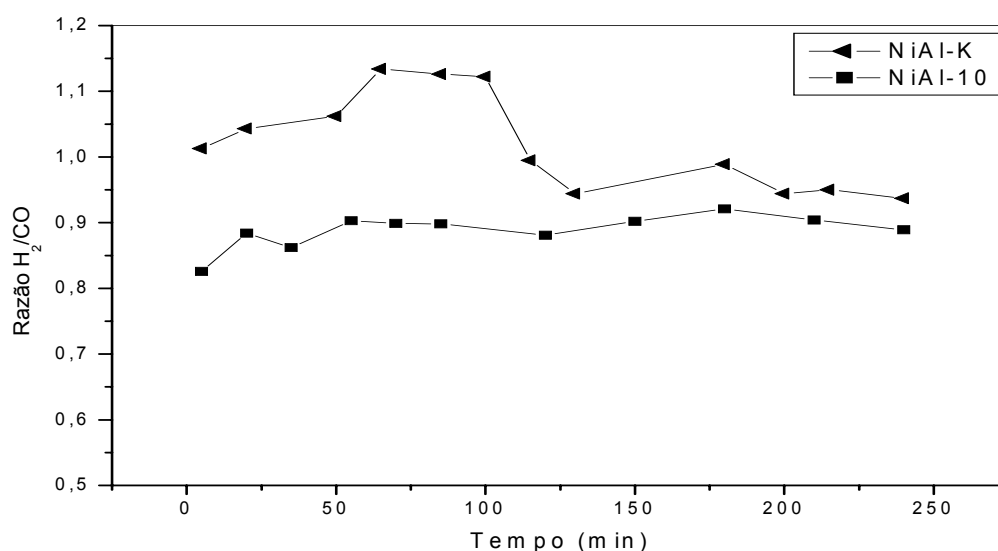


Figura 27: Gráfico da razão H_2/CO em função do tempo, para os catalisadores NiAl-10 e NiAl-K.

Observou-se também que os valores de conversão de CO_2 em produtos são sempre maiores que os de CH_4 , durante todo o tempo de reação. Este comportamento é consequência de estar ocorrendo também a reação inversa de deslocamento gás-água (reação 5, página 17), na qual CO_2 e H_2 são consumidos, gerando CO e água. Este mesmo comportamento foi observado por outros autores que trabalharam com sistemas reacionais semelhantes.⁵⁰

O aumento na quantidade de CO_2 adsorvido por área superficial do catalisador pode contribuir de modo positivo e significativo na atividade e estabilidade catalítica do material. O acréscimo da concentração de CO_2 na superfície do catalisador contribui para a menor deposição de coque (reação 6, página 17).

Entre os catalisadores estudados, os que apresentaram a maior conversão do metano foram preparados por impregnação úmida e sendo o níquel suportado na alumina comercial. Porém, o catalisador com a adição do potássio foi o que apresentou uma maior atividade. Esse efeito pode ser devido a melhor dispersão do níquel, bem como uma diminuição da acidez da alumina. Além disso, esse catalisador pode ter influenciado na diminuição da formação de subprodutos priorizando a reação 4, página 17.

Observou-se um aumento na atividade catalítica durante o desenvolver da reação para todos os catalisadores testados. Isso pode ser devido a formação de H_2 “in situ” na mistura reacional, que é uma espécie altamente redutora, podendo finalizar o processo de redução que não havia sido totalmente finalizado na etapa de ativação do catalisador, modificando assim, as propriedades do mesmo e em virtude disto, sua atividade pode aumentar ao longo da reação, devido o aumento as espécies redutíveis.

Durante o tempo de reação de 250 minutos não foram observadas quedas significativas na atividade de nenhum dos catalisadores testados. Isto pode ser devido a pequena deposição de coque, formado pela reação, durante este período, embora a atividade tenha sido apreciável.

Reações paralelas podem levar a diferentes seletividades, observadas nos diferentes testes catalíticos. Segundo Valentini,⁵⁴ a reação paralela (reação 6, página 17) ocorre com maior facilidade no catalisador Ni/Al_2O_3 , ocasionando maior deposição de coque e decréscimo na seletividade, por intermédio do consumo de H_2 . Em seus estudos, foi observado que uma queda mais significativa na conversão do CH_4 para o catalisador Ni/Al_2O_3 se dá somente após 30 horas de reação. Isso explica porque no tempo reacional empregado neste estudo não foi observado decaimento da atividade catalítica.

Observa-se que as amostras suportadas em alumina apresentaram atividade catalítica superior àquelas suportadas nos outros óxidos estudados (SiO_2 , ZnO e Nb_2O_5). Porém, a amostra $NiAl$ -Esferas não apresentou atividade catalítica na reação estudada. Isso pode ter ocorrido pois o método de impregnação úmida utilizado foi diferente dos outros catalisadores. A quantidade de metal depositado na superfície do catalisador pode ter sido muito pequena, impossibilitando a reação de reforma a seco do metano. Este fato sugere a realização de outras análises, como absorção atômica, para melhor caracterizar o catalisador.

Tabela 3

Seletividade dos catalisadores estudados na reação da reforma a seco do metano.

Catalisador	T Reação	T Redução	Atividade	H ₂ /CO
NiAl-K	650 °C	800 °C	80 %	1,021
NiAl-10	650 °C	650 °C	65 %	0,887
CoAl-10	650 °C	800 °C	47 %	1,025
NiAl-PP	650 °C	650 °C	42 %	0,837
NiZn-10	650 °C	650 °C	7 %	0,433
NiSi-10	650 °C	650 °C	4 %	0,608
NiNb-10	650 °C	650 °C	2,5 %	0,813

Os sistemas catalíticos apresentaram atividade variando de 80 a 2,5 %. O mais ativo foi a amostra NiAl-K e também apresentou maior relação H₂/CO, juntamente com o CoAl-10. Os demais apresentaram razões menores de hidrogênio e monóxido de carbono chegando a 0,4. A queda da razão H₂/CO está relacionada com a desativação dos sítios catalíticos.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas com o objetivo de se observar a morfologia das esferas obtidas. As micrografias mostraram as mudanças na superfície do catalisador (NiAl-10) depois do teste catalítico, figuras 30 e 31, onde a deposição de carbono pode ser observada. Antes do ensaio catalítico pode-se observar a superfície do catalisador limpa, figuras 28 e 29. Contudo, após a reação de reforma o carbono produzido sobre a superfície catalítica foi de natureza diferentes. Uma parte do carbono depositado está na forma de filamentos de carbono e outra parte está na forma de aglomerados de carbono irregulares.

A microscopia eletrônica de varredura não é ideal para definir se são realmente filamentos de carbono ou se são nanotubos de carbono. Menos ainda se são nanotubos de parede simples ou múltiplas.

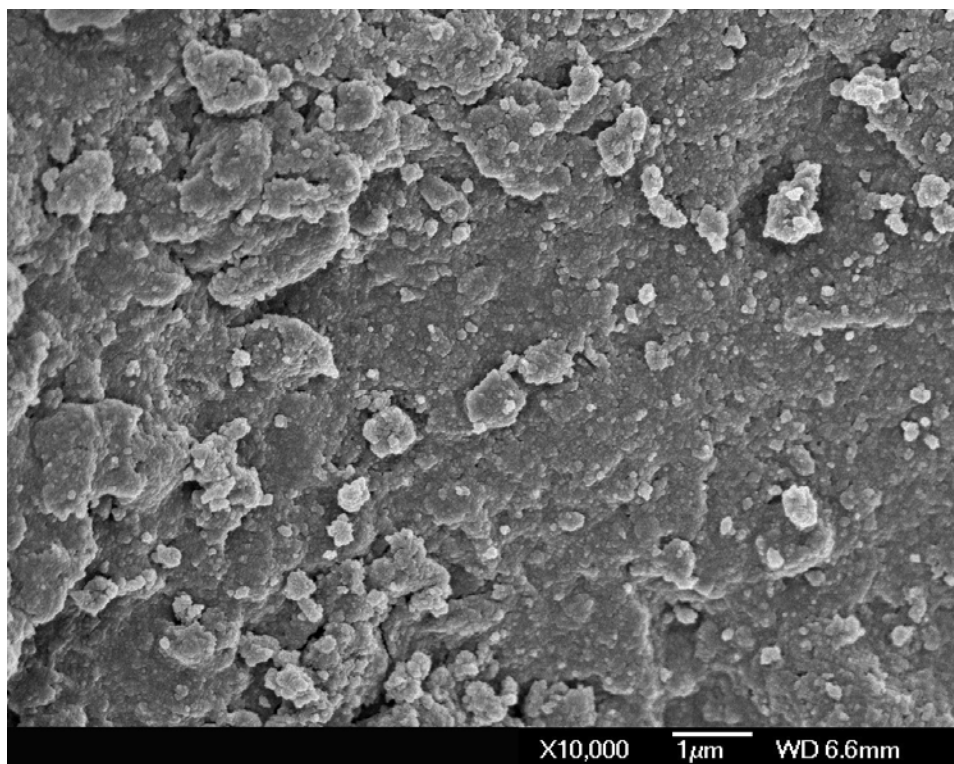


Figura 28: Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 antes do teste catalítico (aumento de 10000 X).

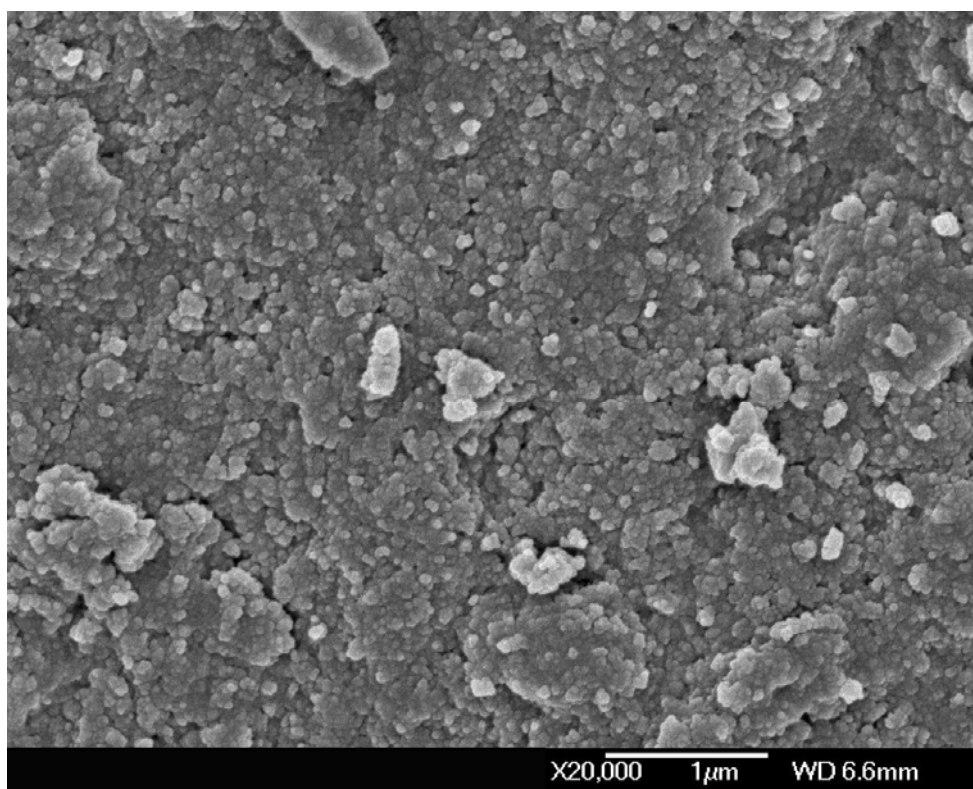


Figura 29: Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 antes do teste catalítico (aumento de 20000 X).

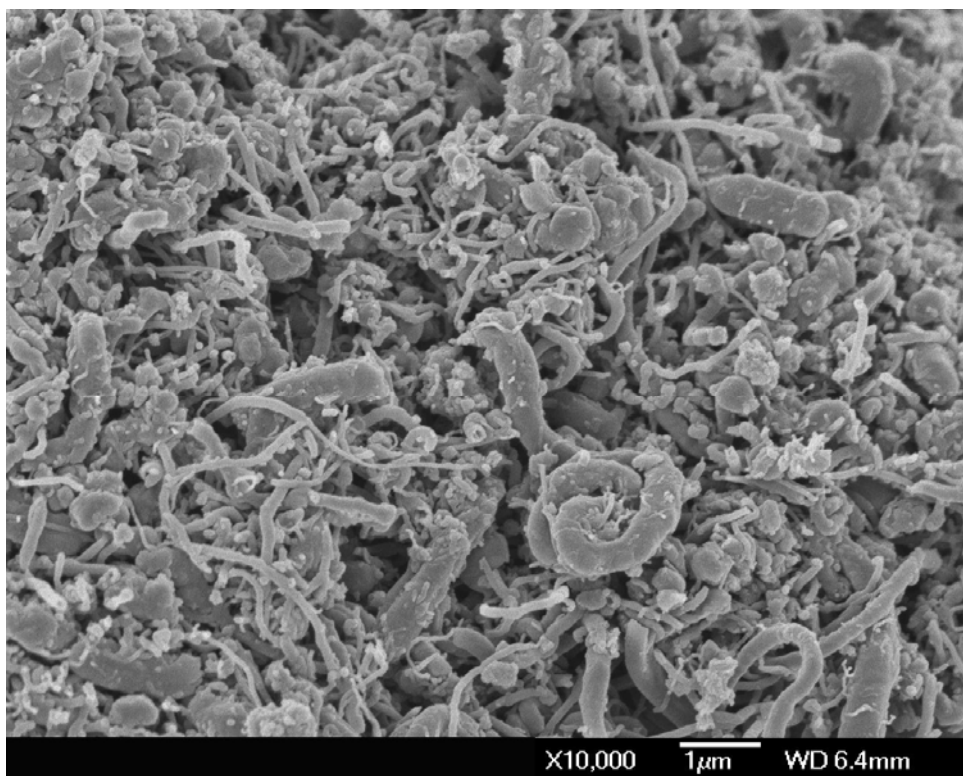


Figura 30: Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 após o teste catalítico (aumento de 10000 X).

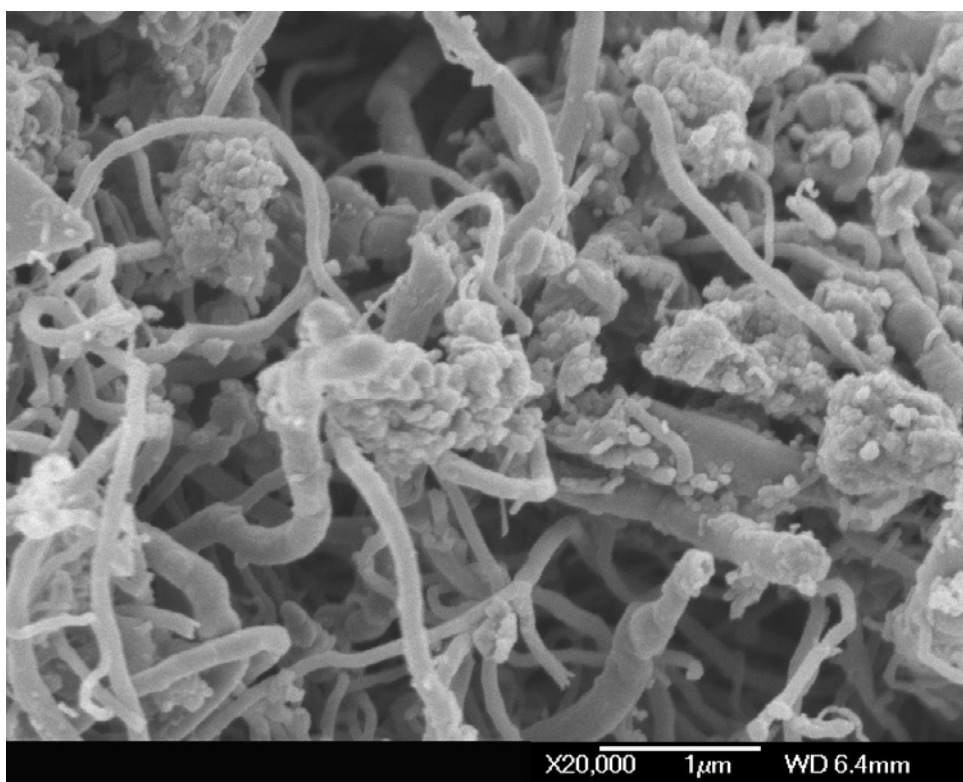


Figura 31: Micrografia obtida através de MEV do catalisador NiAl-10 após o teste catalítico (aumento de 20000 X).

As figuras 32 e 33 mostram as imagens de MEV das esferas obtidas pelo método de precipitação de esferas antes da calcinação. Com o auxílio das imagens foi possível estimar a distribuição do diâmetro médio das esferas, variando em torno de 0,9mm. Alguma diferença na distribuição dos diâmetros das esferas e algumas delas apresentando formas não perfeitamente esféricas podem ser, provavelmente, devido ao processo de gotejamento e a agitação magnética.⁵⁷

A figura 33 mostra um tamanho de diâmetro de poros diferente do determinado pela curva isotérmica de adsorção de N_2 , mas isso pode ilustrar a morfologia, que está devido à utilização de um precursor orgânico na preparação do catalisador. Durante a eliminação dos materiais voláteis, isso pode ter produzido cavidades. Ao mesmo tempo, um rearranjo sólido acontece, enquanto é formada a matriz cristalina.

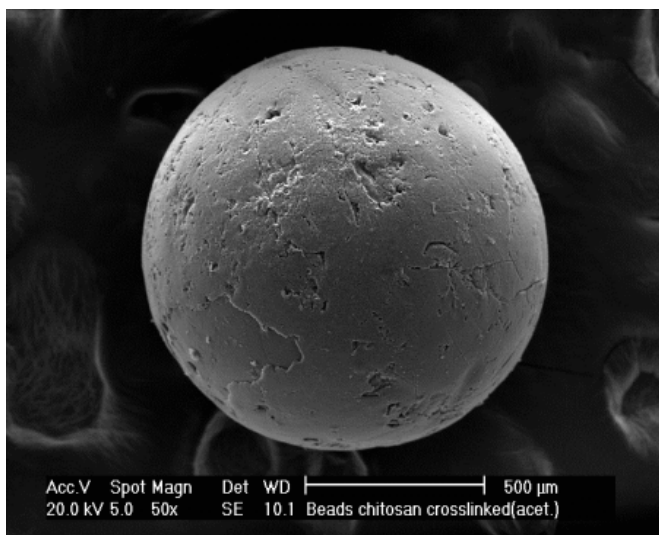


Figura 32: Micrografia obtida através de MEV da esfera de Al_2O_3 antes da calcinação (aumento de 50 X).

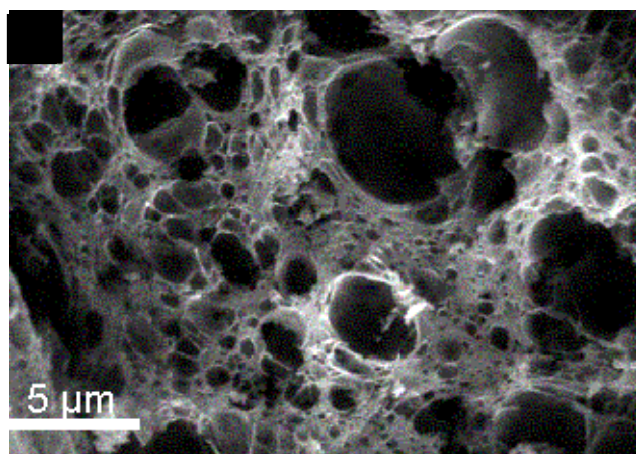


Figura 33: Micrografia obtida através de MEV da esfera de Al_2O_3 antes da calcinação.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através da caracterização físico-química dos catalisadores mostraram que entre os processos adotados para a preparação das amostras, o método de impregnação úmida proporcionou a obtenção de materiais catalíticos com excelentes propriedades morfológicas e estruturais.

As formas onde o níquel e o cobalto são mais interativos com o suporte apresentaram melhor desempenho catalítico frente a reação de reforma a seco do metano o que foi observado contrariamente para os suportes óxido de zinco, óxido de nióbio e óxido de silício.

A modificação no método de obtenção de catalisadores suportados em Al_2O_3 apresentou resultados diferenciados no desempenho catalítico. Essas amostras foram as que apresentaram uma maior interação metal-suporte, sendo necessárias altas temperaturas para reduzir a espécie metálica e apresentando elevada atividade catalítica.

A amostra $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparada pelo método de impregnação úmida utilizando a alumina comercial foi a que apresentou a maior conversão de metano. Entretanto, o catalisador com a adição do potássio foi o que apresentou uma maior atividade.

PERSPECTIVAS

- a) Proporcionar uma maior interação entre o metal e o suporte e avaliar os seus efeitos no comportamento do material.
- b) Realizar os testes catalíticos em diferentes temperaturas.
- c) Modificar a concentração do metal no catalisador.
- d) Mudar a razão de alimentação entre os reagentes.
- e) Avaliar a estabilidade do catalisador, aumentando o tempo de reação.
- f) Testar catalisadores de naturezas diferentes. Adição de diferentes dopantes e protetores de desativação.
- g) Empregar outras técnicas, como Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia Raman, principalmente para caracterizar a natureza dos depósitos de carbono.
- h) Realizar o balanço de massa da reação considerando os depósitos de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ MINGACHO, Patrícia Catarina; PORTELA, Maria Manuela; PINHEIRO, Manuel Duarte. **Tipologia dos Impactes Ambientais Associados às Fontes de Energias Renováveis**. Lisboa: Universidade Técnica de Lisboa, 2003. Relatório de Estágio.
- ² SOUZA, Mariana de Mattos Vieira Mello. **Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis**. Rio de Janeiro: NUCAT/PEQ/COPPE, 2004. Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- ³ FERREIRA, Paulo F. P.; SILVA, Ennio Peres da; LOPES, Daniel G.; MARIN, Antonio J. Veículos Elétricos Híbridos Utilizando Células à Combustível e Hidrogênio Proveniente da Reforma do Etanol. In: VII SEMINÁRIO DE ELETRO-ELETRÔNICA APLICADA À MOBILIDADE VEICULAR - AEA, 2005, São Paulo. **Anais**. São Paulo, 2005.
- ⁴ MENDONÇA, Mário Jorge Cardoso de; GUTIEREZ, Maria Bernadete Sarmiento. **O Efeito Estufa e o Setor Energético Brasileiro**. Rio de Janeiro: Instituto de pesquisa econômica aplicada, 2000. Texto para discussão nº 719, 2000. Disponível em: < http://www.ipea.gov.br/pub/td/2000/td_0719.pdf > Acesso em: 15 ago. 2006.
- ⁵ KINTO, Oscar Tadashi; GRIMONI, José Aquiles Baesso; GALVÃO, Luiz Cláudio Ribeiro; MORALES UDAETA, Miguel Edgar.. Energia da Gaseificação de Biomassa um Recurso não Convencional para o Desenvolvimento Limpo. In: LATIN-AMERICAN CONGRESS ON ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION, 2003, São Pedro. **Anais**. São Pedro, 2003.
- ⁶ OGURA, Marcelo I.; GUERRA JUNIOR, Paulo. Alimentação de Sistemas de Telecomunicações Através da Energia Solar. **Revista Mackenzie On-Line de Engenharia**, São Paulo, 2004. Disponível em: <www.mackenzie.com.br/universidade/engenharia/textos/alimentacao_telecomunicacoes.pdf> Acesso em: 20 jun. 2006.
- ⁷ GOMES NETO, Emilio Hoffmann. **Fontes de Hidrogênio**. Disponível em: < <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&contendo=./energia/celulacombustivel1.html> >. Acesso em: 3 fev. 2007.

- ⁸ MALUF, S. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Catalisadores Ni/Al₂O₃ Promovidos com Molibdênio para a Reação de Reforma a Vapor do Metano. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 181-187, 2003.
- ⁹ PINHEIRO, Bernardo Bárbara; ALMEIDA, Edmar Luiz Fagundes de. **Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural**: evolução e perspectivas. Rio de Janeiro: Instituto de economia, 2002. Monografia de bacharelado.
- ¹⁰ DUNHAM, Fabrício B.; BOMTEMPO, José Vitor; ALMEIDA, Edmar Luiz Fagundes de; BICALHO, Ronaldo G. Processos de Produção de Combustíveis Sintéticos: Análise das Trajetórias Tecnológicas. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro, 2003.
- ¹¹ Fischer, F.; Tropsch, H. Über die Herstellung synthetischer olgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, **Brennst. Chem.**, v. 4, p. 276–285, 1923.
- ¹² Fischer, F.; Tropsch, H. **German Patent 484337**, 1925.
- ¹³ VALENTINI, Antoninho, PROBST, Luiz F. D.; CARREÑO, Neftalí L. V.; LEITE, Edson R.; PONTES, Fenelon M.; LONGO, Élson; SCHREINER, Wido H.; LISBOA-FILHO, Paulo N. Estudo Microestrutural do catalisador Ni/γ-Al₂O₃ – Efeito da Adição de CeO₂ na Reforma do Metano com Dióxido de Carbono. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 648-654, 2003.
- ¹⁴ ARAUJO, Genira Carneiro; SOUZA, Alexilda O. de; RANGEL, Maria do Carmo; PINHEIRO, Eduardo A. Efeito da Temperatura no Desempenho Catalítico de Óxidos de Ferro Contendo Cobre e Alumínio. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 181-185, 2002.
- ¹⁵ LÓPEZ, Johanna Fernández; JORGE, Regina Maria Matos. **Modelagem e Simulação de um Reator Industrial Usado na Pré-Reforma Catalítica de Nafta**. Curitiba: UFPR, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Paraná, 2005.
- ¹⁶ ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Hydrogen via steam reforming of naphtha. **Chemical Engineering Progress**, p. 87-92, Set 1977.
- ¹⁷ PORTUGAL JUNIOR, U. L.; FERNANDES, Bruna S.; BUENO, José M. C.; GIOTTO, Marcus V.; MARQUES, Clelia M. P. Reforma do Metano com CO₂ Sobre Catalisadores de Ru Encapsulados em Zeólita Y: Efeito do Cátion de Compensação. In: 22ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1999, Poços de Caldas. **Livros de Resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 1999.
- ¹⁸ JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 1, p. 9–15, 2006.

- ¹⁹ IWASA, Nobuhiro; TAKIZAWA, Masanori; ARAI, Masahiko. Preparation and application of nickel-containing smectite-type clay materials for methane reforming with carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 314 n. 1. p. 32–39, 2006.
- ²⁰ HAGHIGHI, Mohammad. On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char. In: 31st International Symposium on Combustion, 2006, Alemanha. **Anais**. Alemanha, 2006.
- ²¹ CHANG, Jong-San; HONG, Do-Young; LI, Xinsheng; PARK, Sang-Eon. Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 115 n. 1, p. 186–190, 2006.
- ²² TANG, S.C.; QIU, F.L.; LU, S.J. Thermogravimetric analyses deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO₂. **Catalysis Today**, v. 24, p. 253, 1995.
- ²³ POMPEO, Francisco; SOUZA, Mariana M.V.M.; CESAR, Deborah V.; NICHIO, Nora N.; SCHMAL, Martin; FERRETTI, Osmar A. Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p. 175-183, 2007.
- ²⁴ GOULA, G. KIOUSIS, V.; NALBANDIAN, L.; YENTEKAKIS, I. V.. Catalytic and electrocatalytic behavior of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄+CO₂ mixtures in SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 19-25, p. 2119–2123, 2006.
- ²⁵ BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. Tradução por Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- ²⁶ SILVA, Ennio Peres da; CAMARGO, João Carlos; SORDI, Alexandre; SANTOS, Ana Maria Resende. Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento: O Futuro dos Recursos. **MultiCiência: Revista Interdisciplinar dos Centros e Núcleos da Unicamp**, São Paulo, nov. 2003. Disponível em: <<http://www.multiciencia.unicamp.br/art04.htm>>. Acesso em: 25 jan. 2007.
- ²⁷ **Efeito Estufa**. Disponível em: <<http://www.suapesquisa.com/efeitoestufa/>>. Acesso em: 23 jun. 2006.
- ²⁸ CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, Antoninho, PROBST, Luiz F. D.; LEITE, Edson; LONGO, Élson; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, **Cerâmica**, v. 48, p.163-171, 2002
- ²⁹ SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1991.
- ³⁰ CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.
- ³¹ FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. **Catalise Heterogênea**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

- ³² CHOPEY, Nicholas P. **Chemical Engineering Magazine**, New York: McGraw-Hill, 1999.
- ³³ DUPONT, Jairton. A CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 25 ANOS: UMA HISTÓRIA DE SUCESSO. **Química Nova**, v. 25, supl. 1, p. 12-13, 2002.
- ³⁴ MOTA, Cláudio J. A. Química e Tecnologia para o Desenvolvimento. Aplicações e Necessidades da Petrobrás à Produção de Gasolina. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 202-209, 1995.
- ³⁵ GUINET, M.; GNEP, N. S. Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites. Alkylation, disproportionation and aromatization. **Applied Catalysis A: General**, v. 146, n. 1, p. 33-64, 1996.
- ³⁶ RAO, K. K.; GRAVELLE, M.; VALENTE, J. S.; FIGUERAS, F. Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 1, p. 115-121, 1998.
- ³⁷ Instituto Brasileiro de Petróleo. **Manual de Catálise**. Rio de Janeiro, IBP/Comissão de Catálise, 1984.
- ³⁸ GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1992.
- ³⁹ FAJARDO, Humberto Vieira; PROBST, Luiz Fernando Dias. **Produção de Hidrogênio via Reforma a Vapor do Etanol Promovida por Catalisadores Metálicos Suportados**. Florianópolis: UFSC, 2006. Qualificação (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- ⁴⁰ FIGUEREDO, J. I. **Catálise Heterogênea**. Fundação Catalouste Gulbenkian, 1989.
- ⁴¹ BARRET, E. A.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.
- ⁴² PECHINI, M. P. **US Patent 3,330,697**, July, 1967.
- ⁴³ FAJARDO, Humberto V.; MARTINS, Amarildo O.; ALMEIDA, Rusiene M. de; NODA, Lúcia K.; PROBST, Luiz F. D.; CARREÑO, Neftalí L. V.; VALENTINI, Antoninho. Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane. **Materials Letters**, v. 59, p. 3963-3967, 2005.
- ⁴⁴ GUARINO, Ana Carolina Prieto Fernandes; PASSOS, Fábio Barboza; SILVA, Rosenir Rita de Cássia Moreira da. **Decomposição do Metano em Catalisadores Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅**. Niterói: UFF, 2005. Dissertação Parcial (Mestrado em Química), Universidade Federal Fluminense, 2005.

- ⁴⁵ Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe, 1995.
- ⁴⁶ BRAVO, Carlos A. F.; ASSAF, José M. Desativação de catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma seca do metano: efeitos da dispersão do leito e da diluição dos reagentes. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2000, Águas de São Pedro. **Anais**. Águas de São Pedro, 2000.
- ⁴⁷ DONG, Wen-Sheng; ROH, Hyun-Seog; JUN, Ki-Won; PARK, Sang-Eon; OH, Young-Sam. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. **Applied Catalysis A: General**, v. 226, p. 63-72, 2002.
- ⁴⁸ MAIA, Thaísa A.; BELLIDO, Jorge D. A.; ASSAF, Elisabete M.; ASSAF, José M. Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor de Etanol Utilizando Catalisadores Cu/Ni/γ-Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.
- ⁴⁹ COSTA, A.C.F.M.; VIEIRA, D.A.; LULA, R.T.; BARROS, B.B.; GAMA, L.; SANTOS, P.T.A.; JESUS, A.A. de; ANDRADE, H.M.C. Catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄ preparados por reação de combustão para reação de deslocamento do gás de vapor d'água (WGSR). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.1, n. 2, p. 1-8, 2006.
- ⁵⁰ SOUZA, Mariana de M. V. M.; CLAVE, Lionel; DUBOIS, Vincent; PEREZ, Carlos A. C.; SCHMAL, Martin. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1-2, p. 133-139, 2004.
- ⁵¹ JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, p. 169-174, 2004.
- ⁵² GONÇALVES, Giane; MARTINELLI, Fernando Quilice; Costa, Creusa Maieru Macedo; JORGE, Luiz Mario de Matos; SANTOS, Onélia Aparecida Andreo dos. Catalisadores sol-gel de NiSiO₂ e NiAl₂O₃ aplicados na reforma de metano com CO₂. **Acta Sci. Technol**, v. 27, n. 1, p. 17-22, 2005.
- ⁵³ POMPEO, Francisco; NICHIO, Nora N.; GONZALEZ, Maria Gloria; MONTES, Mario. Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 856–862, 2005.
- ⁵⁴ VALENTINI, Antoninho; PROBST, Luiz Fernando Dias. **Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono sobre Catalisadores Metálicos Suportados e Catalisadores Nanoparticulados à Base de Ni**. Florianópolis: UFSC, 2004. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- ⁵⁵ NIMWATTANAKUL, Weetima; LUENGNARUEMITCHAI, Apanee; JITKARNKA, Sirirat. Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 93-100, 2006.

- ⁵⁶ SANTOS, Rudy K. S.; BATISTA, Marcelo S.; ASSAF, Elisabete M. ASSAF, José M. Efeito do Teor Metálico em Catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 587-590, 2005.
- ⁵⁷ TANG, S.; JI, L.; ZENG, H.C.; LIN, J.; TAN, K. L. CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Co/γ-Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors. **Journal of Catalysis**, v. 194, n. 2, p. 424-430, 2000.
- ⁵⁸ ALMEIDA, Rusiene M. de; FAJARDO, Humberto V.; MEZALIRA, Daniela Z.; NUERNBERG, Giselle B.; NODA, Lúcia K.; PROBST, Luiz F. D.; CARREÑO, Neftalí L. V. Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, p. 328-335, 2006.

OBRA CONSULTADA

FURASTÉ, Pedro Augusto. **Normas Técnicas para o Trabalho Científico:** elaboração e formatação. Explicação das Normas da ABNT. 14.ed. Porto Alegre:[S.ed], 2006.